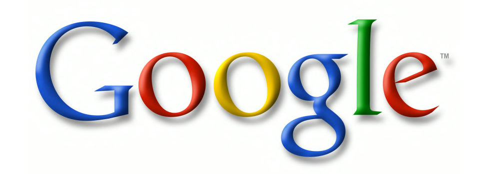


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

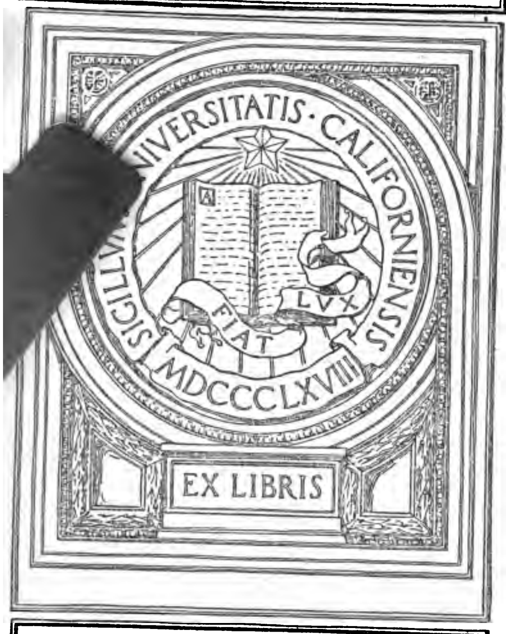
+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

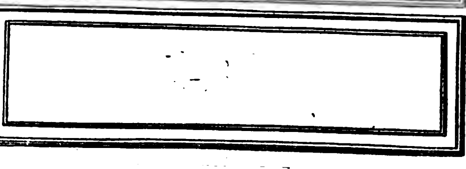
About Google Book Search

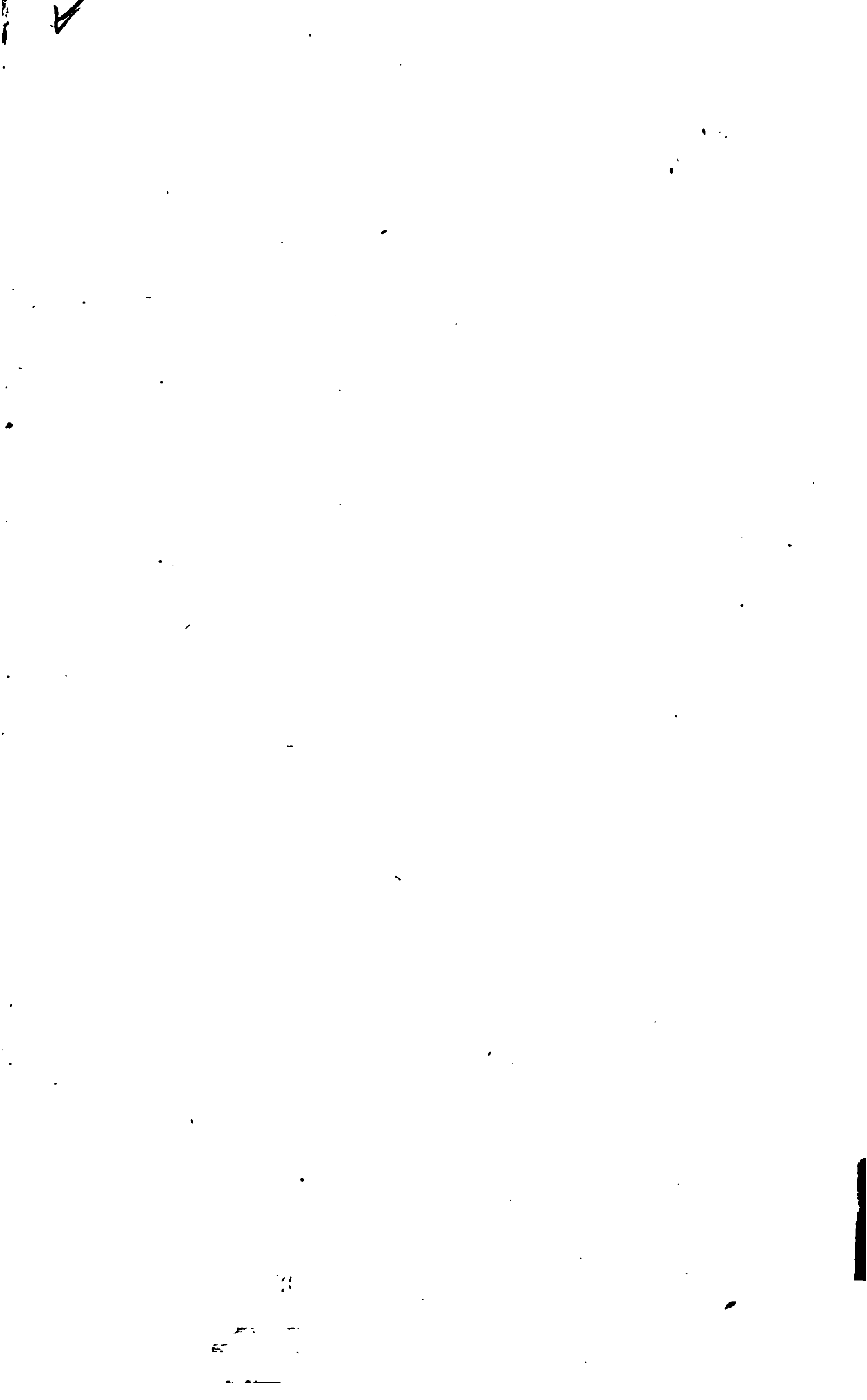
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`


W1
JO
328R
SER.4
UC-NRLF
B 3 733 975

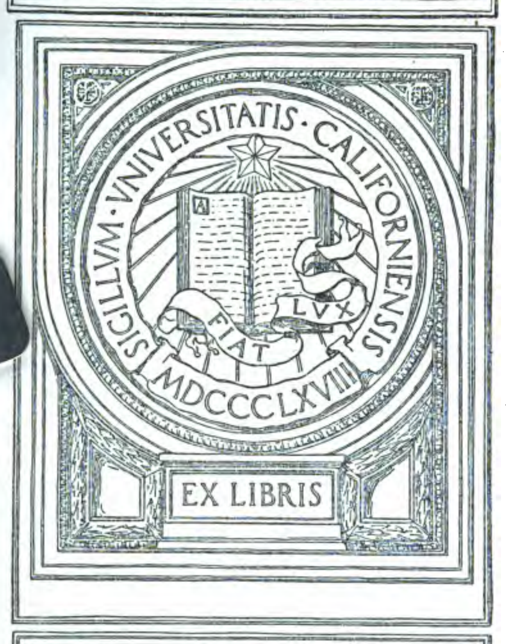
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
MEDICAL CENTER LIBRARY
SAN FRANCISCO







UNIVERSITY OF CALIFORNIA
MEDICAL CENTER LIBRARY
SAN FRANCISCO





1065 — Paris. — Imprimerie Cusset et Ce, rue Racine, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE ET REGNAULD,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.
GIRARDIN, à Clermon
MORIN, à Genève.
SOBRERO, Turin.

C. CALVERT, à Manchester.
J. LIEBIG, à Munich.
REDWOOD, à Londres.

MALAGUTI, à Rennes.
DE VRIJ, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.

Quatrième série.

TOME SEIZIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1872

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XVI. — ANNÉE 1872, IIe PARTIE.

Du fer contenu dans le sang et dans les aliments; par M. Boussingault.

Ayant eu cette année, dans mon enseignement du Conservatoire des arts et métiers, à traiter de l'alimentation de l'homme et du développement du bétail nourri à l'étable, j'ai été conduit à discuter l'influence de certaines substances qui n'entrent qu'en très-minimes proportions dans les rations alimentaires : du sel marin d'abord, et ensuite du fer, élément essentiel du sang.

Pelouze a dosé ce métal dans le sang de divers animaux. De 100 grammes, il a retiré, fer exprimé à l'état métallique :

Sang de l'homme.	Bœuf.	Porc.	Oie.	Dinde.	Poulet.	Canard.	Grenouille.
gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
0,051	0,055	0,059	0,037	0,033	0,037	0,034	0,042
0,054	0,048	0,051	0,033	0,034			

Le sang était brûlé à une température peu élevée dans un vase en platine. On dosait le fer dans les cendres par l'excellente méthode volumétrique due à M. Marguerite. J'ai suivi le même procédé. Les quantités de métal que j'ai rencontrées dans le sang du bœuf et du porc ne diffèrent pas notablement de celles trouvées par Pelouze.

435..9

Le sang avait été pris à la sortie de la veine, pesé, desséché, incinéré sous la moufle. Dans 100 grammes, dosé :

	Sang de bœuf.	Sang de porc.
	gr	gr
Fer exprimé en métal.	0,0375	0,0634

La cendre du sang de porc présentait la couleur et l'aspect du sesquioxyde ferrique.

Une fois établi que le fer est une des parties constituantes du sang, il devient évident que les aliments doivent en renfermer, y compris bien entendu les aliments végétaux, puisque ce métal entre dans la composition du sang des herbivores et des granivores.

De ces faits, il ressort deux conséquences : la première, c'est que s'il était possible de former un régime privé de fer, l'animal que l'on y soumettrait succomberait infailliblement, par la raison que le sang ne pourrait pas être constitué ; la seconde conséquence, c'est que le fer paraît être tout aussi indispensable à la vie végétale qu'à la vie animale.

On sait d'ailleurs que le prince de Salm-Horstmar, dans des expériences remarquables sur le rôle des substances minérales dans la végétation, a communiqué la chlorose à l'avoine, au colza, en les faisant naître dans un sol exempt de fer ; chlorose qu'il fit disparaître par l'intervention de l'élément ferrugineux. Toutefois, c'est Eusèbe Gris qui, le premier, en 1849, rattacha la chlorose des feuilles à l'absence ou à l'insuffisance des sels de fer. N'oublions pas néanmoins que l'analogie, selon moi assez éloignée, que l'on cherche à établir aujourd'hui entre la matière verte des plantes et la matière colorante du sang, est née de cette assertion de M. Verdeil, que le fer existe en forte proportion dans la chlorophylle à l'état ou il est dans l'hématosine ; par suite, on a introduit, en physiologie végétale, le mot chlorose, emprunté à la pathologie pour exprimer l'étiolement des feuilles.

Le fer existant dans les aliments, probablement même dans tous les aliments, il restait, en se plaçant à un point de vue pratique, à en fixer la quantité, non-seulement dans les substances servant à la nourriture de l'homme, mais encore dans les fourrages, afin d'être à même d'en apprécier la proportion

dans les rations alimentaires. Les données analytiques que déjà j'ai pu rassembler intéresseront, je l'espère, les physiologistes, et aussi les éleveurs, s'il est vrai que la bonne constitution du sang exerce une influence favorable sur la santé, la vigueur, en un mot sur la qualité des animaux et sur celle de leurs produits.

En ce qui concerne les aliments, les dosages ont été exécutés à l'état où ils sont consommés, c'est-à-dire avec leur eau constitutionnelle. J'ai cru devoir doser le fer dans le vin, dans la bière et dans quelques-unes des eaux distribuées à Paris, que notre confrère M. Belgrand a bien voulu me procurer avec une obligeance dont je ne saurais trop le remercier. J'ai à peine besoin d'ajouter que l'eau, soit comme boisson, soit en intervenant dans la coction des viandes et des légumes, apporte nécessairement un faible contingent du métal objet de ces recherches.

Nous donnons ci-après les résultats les plus importants obtenus par M. Boussingault :

Fer exprimé à l'état métallique.

Dans 100 grammes de matière :

	gr		gr
Sang de bœuf..	0,0375	Haricots blancs..	0,0074
Sang de porc.	0,0634	Lentilles	0,0083
Chair musculaire de bœuf. .	0,0048	Avoine.	0,0131
Chair musculaire du veau. .	0,0027	Pommes de terre..	0,0016
Chair de poisson (merlan). .	0,0015	Choux, intérieur, étiolé . . .	0,0009
Merlan, poisson entier. . . .	0,0082	Chou, feuilles vertes..	0,0039
Lait de vache.	0,0018	Champignons de couches. .	0,0012
Œufs de poule, sans la coque.	0,0057	Foin..	0,0078
Os de pieds de mouton.. . .	0,0209	Paille de froment.	0,0066
Urine d'homme (moyenne)..	0,0004	*Boissons, dans 1 litre.*	
Urine de cheval.	0,0024	Vin rouge du Beaujolais. . .	0,0109
Excréments de cheval, humides..	0,0138	Bière.	0,0040
Pain blanc de froment. . . .	0,0048	Eau de Seine, Bercy (14 mai), filtrée.	0,00040
Maïs..	0,0036	Eau de la Dhuis (10 avril).	0,00104
Riz.	0,0015	Eau de la mer, Nice.. . . .	0,0070

M. Boussingault a établi, avec les données précédentes, la quantité de fer contenue dans divers régimes alimentaires.

Il a trouvé ainsi dans la ration du marin français $0^{gr},0661$ de fer, dans celle du soldat, $0^{gr},0780$, et dans la ration de l'ouvrier anglais, $0^{gr},0912$.

Le cheval de cavalerie reçoit par jour par les aliments 1^{gr},0166 de fer, et une vache du poids de 600 kilogrammes, 1^{gr},365.

Chez un individu ayant atteint son complet développement, le fer compris dans la ration ne fait que traverser l'organisme, en apparence du moins. Je dis en apparence, parce que le métal donné chaque jour avec la nourriture, remplaçant celui qui est éliminé chaque jour par les fonctions vitales, on retrouvera dans les excrétions une quantité de fer égale à celle qui aura été introduite. Le sang brûlé, expulsé par le rein après la combustion respiratoire, entraîne évidemment une partie du fer qui entrait dans sa constitution. La présence du métal dans l'urine de l'homme, dans les déjections du cheval, établit la réalité de cette élimination.

Pour un animal en voie de croissance, tout le fer ne sera pas éliminé, et il y aura chaque jour du fer fixé dans l'organisme, comme il y a, dans cette condition, fixation d'azote, de phosphates, de phosphore, de soufre, par cela même qu'il y a production de sang, augmentation de chair musculaire, dont le fer fait partie. Ajoutons que les os, les poils, la peau, les plumes chez les oiseaux, retiennent ce métal en notable quantité.

Tout infime que soit la quantité de fer constatée, elle n'en est pas moins indispensable, puisque, sans elle, il n'y aurait pas de sang constitué. Il y a là un nouvel exemple de l'intervention efficace d'infiniment petits dans les phénomènes de la vie.

C'est au fer que, généralement, on attribue la couleur du sang. L'hématosine, matière colorante des globules, en contiendrait au nombre de ses éléments; mais la présence de ce métal n'expliquerait pas la coloration en rouge de l'hématosine, puisqu'il résulte des expériences de MM. Mulder et van Goudoever qu'elle peut en être dépouillée complétement sans que sa couleur soit modifiée. Ensuite, on est amené à n'accorder à la couleur du sang qu'une importance limitée, par cette raison qu'elle manque entièrement dans le sang de presque tous les animaux invertébrés. « Si l'on ouvre le cœur d'un co-
« limaçon ou d'une huître, on y trouve un liquide dont le
« rôle physiologique est le même que celui du sang d'un
« animal vertébré; seulement, au lieu d'être rouge, il est in-
« colore. C'est bien du sang au même titre que le fluide nour-

« ricier de l'homme ou du cheval, mais c'est du sang blanc au « lieu d'être du sang rouge(1). » Or les observations microscopiques montrent que le sang incolore est à peu près constitué comme le sang coloré des vertébrés. Chez les mollusques, les globules du sang blanc sont circulaires, plus ou moins aplatis.

Il y avait, je crois, lieu de rechercher si ce sang incolore contenait du fer.

140 grammes de colimaçons séparés de leurs coquilles ont été desséchés et brûlés dans la moufle.

Dans les cendres, on a dosé $0^{gr},0050$ de fer. Pour 100 grammes, fer $0^{gr},0036$.

Ainsi, la chair de colimaçons injectée de sang blanc renfermerait à peu près autant de fer que la chair musculaire du bœuf et du veau injectée de sang rouge.

Comme conclusion, voici un rapprochement assez curieux entre les animaux et les végétaux : c'est que si le sang blanc des invertébrés contient peut-être autant de fer que le sang rouge, les plantes exemptes de matière colorante verte, telles que les champignons, renferment du fer comme celles qui en sont pourvues. Ce rapprochement serait sans doute plus facile à saisir, si la comparaison portait sur des organismes amenés à un même état de siccité.

De toutes les substances nutritives consommées par l'homme, le sang est certainement l'aliment le plus riche en fer, et je puis ajouter en fer assimilable, par la raison qu'il a déjà été assimilé. En Europe, le sang de porc est à peu près le seul que l'on accepte comme nourriture; le sang des autres animaux de boucherie a une saveur, une odeur particulière qui font qu'on le repousse. Cependant, dans les steppes de l'Amérique du Sud, on le mange sans l'avoir coagulé et assaisonné avec des condiments très-sapides. C'est un usage fort ancien. Lors de la conquête, les Espagnols constatèrent avec étonnement que les Indiens de *Cibola* (Nouvelle-Espagne) recueillaient avec soin, pour s'en nourrir, le sang des bisons qu'ils tuaient dans leurs chasses.

(1) Milne-Edwards, Leçons de physiologie.

Méthode générale pour l'analyse organique immédiate; par M. **Fleury**, professeur agrégé de chimie au Val-de-Grâce, docteur ès sciences.

Séparer les uns des autres les principes immédiats renfermés dans les végétaux ou les animaux, à l'aide de dissolvants neutres ou assez peu énergiques pour ne pas les altérer, tel est le problème que l'on se propose dans cette partie de la science. Mais l'on ne possède qu'un petit nombre de véhicules peu coûteux et faciles à obtenir purs, tandis que les corps à séparer peuvent être nombreux ; il faut donc employer les dissolvants dans un ordre très-judicieux. Il convient de commencer par le liquide qui a le pouvoir dissolvant le moins étendu pour finir par celui qui dissout le plus de matières différentes.

L'éther appelle d'abord nos préférences ; il dissout les corps gras et cireux bien plus abondamment que l'alcool, et son extrême volatilité permet de les obtenir sans chance d'altération. Car c'est aussi une règle à laquelle il faut chercher à satisfaire, d'employer pour les premières opérations les liquides les plus volatils, parce qu'ils permettent d'appliquer le procédé de la distillation continue à une plus grande masse de matières.

La substance soumise à l'analyse doit être prise en quantité d'autant plus grande qu'elle est plus complexe ; mais, d'autre part, on est forcé de ne pas dépasser une certaine limite pour ne pas rendre les traitements trop longs, ce qui permettrait aux matières de s'altérer sous l'influence de l'air et des agents de fermentation. 100 grammes, est un poids généralement suffisant pour un organe de plante : pour un produit de sécrétion, une térébenthine, une gomme-résine, on pourrait agir sur un poids beaucoup plus faible. Quand on aura pour but de se procurer un corps particulier en grande quantité, il n'y aura évidemment pas d'autres limites que celles fixées par la capacité des appareils.

I. — DOSAGE DE L'EAU.

On divise le plus finement possible la matière prise dans

l'état hygrométrique où le commerce la présente . si elle était gorgée d'eau de végétation, il faudrait préalablement dessécher la plante entière dans une étuve à courant d'air, sans dépasser 40 à 50 degrés.

Une quantité de poudre bien supérieure aux besoins de l'analyse étant préparée, on l'enferme dans un flacon bouché où l'on puisse trouver un produit toujours identique. Dans un creuset en platine, taré avec son couvercle, on pèse quelques grammes de la substance et l'on place le creuset dans un bain d'huile muni d'un thermomètre ; ce bain d'huile est volumineux et chauffé avec une petite flamme de gaz : sa température ne doit pas dépasser 110 degrés et quelquefois 100 degrés, car certains corps sucrés s'altèrent au delà de 100 degrés, et certaines résines fondent dans ces conditions. Si l'on a une étuve à régulateur de la flamme du gaz, on peut l'employer en supprimant le bain d'huile ; en un mot, on s'arrange de façon que la température varie peu.

Il faut pour les substances huileuses qui peuvent s'oxyder que la dessiccation soit aussi rapide que possible. Après une heure, on transporte le creuset dans la balance après l'avoir couvert, on le laisse refroidir sur la chaux, et on le pèse. La matière est encore chauffée pendant une heure et pesée, pour voir si la perte de poids n'a pas augmenté. La variation étant nulle ou négligeable, on calcule la perte de poids pour 100 parties de substance, et l'on inscrit ce nombre dans le registre des analyses. Dans le cas où la substance renferme des principes volatils autres que l'eau, il faut les dissiper complétement dans l'opération qui vient d'être décrite, pour pouvoir calculer plus tard ce qui revient à l'eau dans la perte de poids.

II. — TRAITEMENT PAR L'ÉTHER.

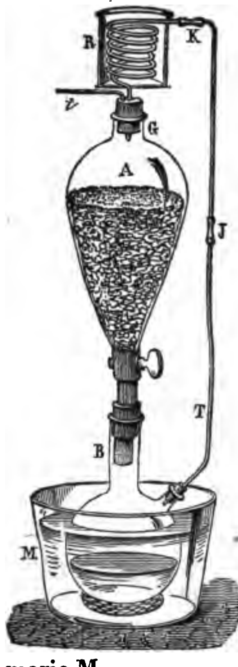
On peut se demander s'il est utile de faire précéder cette opération d'une dessiccation complète de la matière pulvérisée. Il y a des avantages et des inconvénients à le faire. D'une part, on permet à l'éther d'agir plus efficacement sur les corps qu'il doit dissoudre, et cela est indiqué pour les farines de céréales, etc., qui renferment beaucoup d'eau; mais, d'autre part, la dessicca-

tion d'une quantité de matière considérable (100 ou 500 grammes) est longue et dangereuse au point de vue de l'altérabilité de certains principes ; elle en fait disparaître quelques-uns qu'il faudrait rechercher ensuite par une méthode particulière.

L'éther, d'ailleurs, ne dissout que 0,007 de son poids d'eau, ce qui ne change guère son action. Nous croyons donc que, dans la majorité des cas, on pourra opérer directement sur la poudre préparée comme il a été dit plus haut.

Cette poudre est introduite dans une allonge ovoïde, à robinet, d'une capacité convenable, et tassée très-modérément par des chocs sur la paume de la main. On y verse de l'éther à 0,720 de densité, ce qui détermine l'imbibition de la poudre, au-dessus de laquelle on maintient une couche de 1 à 2 centimètres de liquide. L'allonge est bouchée avec un liége percé de deux trous fermés avec des baguettes de verre. On secoue bien l'allonge de manière à assurer la pénétration parfaite de la masse par le liquide, et on laisse agir l'éther pendant quatre à cinq jours à une température de 20 à 30 degrés. Quand on opère sur une petite quantité de matière, on peut employer avec avantage l'appareil à distillation continue décrit page 639, t. IV, du *Traité de chimie* de Pelouze et Frémy. Pour des opérations portant sur 50 grammes et plus de matière à analyser, on construira l'appareil représenté par la figure cijointe :

A est l'allonge; elle est disposée sur un ballon B à deux tubulures. Le tube T est composé de deux pièces qui s'adaptent en J à l'aide d'un tube de caoutchouc, que l'on fait glisser autour du point de jonction, après avoir enduit les tubes de gélatine liquéfiée. La partie supérieure du tube T se raccorde en K, toujours à l'aide d'un caoutchouc gélatinisé, avec un serpentin de cuivre de petites dimensions. Celui-ci se prolonge au-dessous du réfrigérant de façon à traverser le bouchon obturateur G. Un petit tube *t*, que l'on ouvre au moment de commercer une distillation, donne issue à une partie de l'air dilaté par l'accroissement de la pression : quand l'opération est en train, on l'obture avec un caoutchouc fermé par une petite baguette de verre. Un courant d'eau froide traverse le réfrigérant pendant une opération. Le ballon B est chauffé par le bain-marie M.



Lorsqu'on a versé sur la substance toute la quantité d'éther que l'on doit employer à l'épuisement, on y adapte le réfrigérant et on distille. Chaque fois que l'on veut interrompre l'opération, le soir, par exemple, on fait en sorte de faire arriver beaucoup d'éther au-dessus de la matière, et on ferme le robinet pour maintenir, pendant au moins douze heures, les particules solides parfaitement immergées. On reconnaît que l'épuisement de la substance est complet lorsque quelques gonttes de liquide évaporées sur un verre de montre ne laissent plus de résidu.

Pour doser les substances dissoutes par l'éther, on peut, si l'on opère avec un petit appareil, chasser l'éther du ballon-récipient et peser celui-ci avant et après l'introduction des matières. Si l'on opère en grand, la tare du récipient B est impossible avec les balances de précision ; d'autre part, le liquide peut

avoir abandonné un dépôt, on ne peut donc pas en prélever une fraction connue. Il faut verser le contenu de l'allonge dans un vase taré, très-mince, en verre de Bohême, sans le tasser, rincer l'allonge avec un peu d'éther et exposer le vase à une douce température jusqu'à ce que toute odeur d'éther ait disparu ; puis on pèse. Si la quantité totale de matière n'est pas considérable, on peut dessécher complétement de 100 à 110 degrés dans le même vase. Sinon on prélève 2 ou 3 grammes de substance bien mélangée pour les dessécher complétement, et on rapporte la perte au poids total. Ces données permettent de connaître la quantité de matière sèche épuisée par l'éther : en y ajoutant l'eau déterminée dans l'article I, on a l'excès de 100 sur la quantité de matière entraînée par l'éther dans le récipient.

La solution éthérée, dont on a eu soin de noter la couleur pendant les différentes phases de l'opération, n'a généralement pas un volume suffisant pour qu'on puisse en retirer l'éther avec grand profit. On y divise le dépôt et on verse le tout dans un vase étroit et taré (verre de Bohême), et on fait évaporer sous l'influence d'une douce chaleur. Sans attendre l'élimination parfaite de l'éther, on ajoute une petite quantité d'eau, on chauffe vers 80 degrés l'éprouvette pour faciliter la séparation des principes inégalement fusibles et denses qui peuvent constituer le mélange, et en agitant vivement après avoir bouché, s'il y a des corps volatils à conserver. Après refroidissement le récipient peut renfermer :

A. — Une couche supérieure, solide ou liquide, formée par un corps gras ou cireux, par une essence, de la chlorophylle, etc.;

B. — Une couche aqueuse renfermant des sels, des alcaloïdes, des glucosides, etc ;

C. — Une masse plus ou moins solide, formée de résines, glucosides, alcaloïdes, etc.

Indiquons le traitement spécial qu'il faut faire subir à chaque couche de matière, en remarquant que notre analyse est surtout qualitative, et que pour certains principes, peu abondants ou difficiles à isoler, il sera peut-être impossible de faire un dosage.

SECTION I. — *Examen de la couche supérieure* A.

§ 1. — Si cette couche est assez solide, on l'enlève avec une spatule pour la mettre dans une capsule où on la fond avec un égal volume d'eau. On mélange les deux liquides par agitation pendant une demi-heure. Après refroidissement on perce la croûte et l'on fait écouler l'eau dans le vase taré dont il a été question plus haut. On répète cette opération avec de l'eau fraîche; si celle-ci enlevait quelque chose à la graisse, un acide par exemple, et c'est ce qui a lieu le plus souvent, il faudrait réitérer une troisième fois le traitement.

Si la couche de graisse est semi-fluide, on la liquéfie par la chaleur et l'on opère comme si elle était liquide. Dans ce dernier cas, on la verse avec le moins possible de la couche aqueuse dans une allonge (ou entonnoir à robinet), où elle est agitée à plusieurs reprises avec de l'eau qu'on sépare chaque fois.

La matière grasse est ensuite mise en digestion dans une éprouvette (ou dans l'allonge) avec trois fois son poids d'alcool à 70 degrés; ce liquide lui enlève la résine qu'elle peut contenir et quelque autre matière (par exemple de la céroléine).

Après refroidissement la liqueur alcoolique est séparée, et si elle présente une teinte foncée, il est bon de la faire digérer pendant quelques heures avec du noir animal. On filtre et l'on évapore. Le résidu est le plus souvent peu notable; s'il en était autrement, on l'étudierait comme il sera dit dans la section III.

La graisse purifiée est pesée, et l'on en observe les caractères extérieurs. Une forte odeur ferait soupçonner la présence d'une huile volatile qu'on pourrait séparer soit par l'alcool fort, soit par l'action d'un courant de vapeur d'eau traversant la matière fondue dans une cornue. Des anomalies observées dans la marche de la température pendant la fusion ou la solidification de la matière pourraient indiquer si l'on a affaire à un mélange de plusieurs principes. En étudiant l'action des dissolvants employés à petites doses, éther, alcool, chloroforme, benzine, sulfure de carbone, alcool méthylique, essence de térébenthine, et évaporant chaque fois le véhicule, on arriverait certainement à une séparation plus ou moins complète des espèces chimiques, ou à une purification de la substance prédominante.

Par exemple, la chlorophylle serait dissoute par l'alcool à 90 degrés ; en évaporant et traitant par l'acide chlorhydrique concentré, on la redissouderait. Ce corps complexe peut lui-même faire l'objet d'un traitement, mais qui est trop spécial pour être indiqué ici.

Si le corps gras ne peut plus être scindé, on essaye s'il est siccatif ou non en l'étendant sur une plaque de verre, et à l'aide du réactif de Poutet.

On traite ensuite la graisse par 50 fois son poids d'une lessive de soude contenant 1 gramme pour 120. Cette réaction se fait bien dans un verre de Bohême : on ne laisse bouillir que pendant une à deux minutes. Après refroidissement, s'il existait une matière analogue à la cire d'abeilles, non saponifiable, elle surnagerait la solution du savon, et on l'en séparerait. Puis on traite la liqueur alcaline par un excès d'acide phosphorique dilué, en exposant à une douce chaleur. La liqueur refroidie doit être recouverte d'une couche plus ou moins consistante : on la perce, on fait écouler l'eau acide, et l'on fond les acides gras à deux ou trois reprises avec de l'eau pure. Toutes les liqueurs acides sont recueillies soigneusement dans le même vase pour être examinées au § 3 ; puis les acides gras sont traités d'après le § 2.

§ 2. — La masse d'acides est généralement un mélange ; on peut essayer d'en isoler un acide liquide par une compression entre plusieurs doubles de papier joseph, faite à basse température. Ce qui reste dans le papier lui est enlevé par l'alcool.

Un moyen qui conduit mieux au but consiste à chauffer les acides avec une fois et demie leur poids d'oxyde de plomb précipité, délayé dans l'eau. On agite pendant plusieurs heures en remplaçant l'eau qui s'évapore, puis on fait tomber la masse pâteuse dans un ballon à large col, et l'on verse par-dessus cinq fois son poids d'éther pur. On laisse en contact pendant vingt-quatre heures, avec fréquente agitation, on filtre l'éther dans un flacon, et on lave le résidu avec le même véhicule. Les liqueurs éthérées réunies sont additionnées d'un peu d'acide chlorhydrique ; on agite, il se dépose du chlorure de plomb. Avec un tube effilé, on laisse tomber une goutte d'acide sulfhydrique à la surface de l'éther ; un précipité noir prouverait

qu'il y a encore un sel de plomb en solution; s'il y a lieu, on ajoute encore de l'acide chlorhydrique.

La solution éthérée est enlevée avec un siphon rempli d'alcool et évaporée dans un vase à précipité, de préférence à l'abri de l'air. On obtiendra ainsi probablement de l'acide oléique, peut-être de l'acide hypogéique, à moins que la graisse examinée ne fût siccative, ce qui indiquerait l'acide linoléique. Mais ces inductions devraient être contrôlées par l'étude des propriétés, et surtout par la détermination du poids atomique.

Pour obtenir cette donnée, on chauffe quelque temps une partie d'acide gras avec demi-partie de carbonate de soude cristallisé et cinq parties d'eau; on évapore jusqu'à siccité. Cette masse est traitée par l'alcool à 70 degrés; on filtre, et la liqueur est précipitée par l'acétate de plomb. Le précipité est lavé par décantation, séché à 110 degrés et pesé. On le calcine avec ménagement dans un creuset en porcelaine taré; le produit est arrosé d'acide azotique, séché, puis calciné de nouveau. L'oxyde de plomb qui reste est comparé au poids du sel, et l'on en déduit l'équivalent de l'acide.

La partie du sel de plomb qui était insoluble dans l'éther est décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide gras mis en liberté doit être plusieurs fois fondu en présence de l'eau jusqu'à ce que tout le chlorure de plomb ait été enlevé.

Cet acide, que nous appellerons X, est séché, et l'on détermine son point de fusion. On le dissout dans cinq fois son poids d'alcool à 90 degrés chaud, on expose au froid pendant deux jours, on recueille tout ce qui a cristallisé, on l'exprime et l'on chasse les dernières traces d'alcool. Le point de fusion déterminé à nouveau est identique ou non au précédent : dans le premier cas, on n'a affaire qu'à un seul corps; dans le second, il faut faire cristalliser l'acide dans l'alcool jusqu'à ce qu'on arrive à un point de fusion constant. Cette température peut convenir à un des acides caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, etc. Si une pareille coïncidence a lieu, il faut déterminer le poids atomique de l'acide avant d'affirmer son identité. On pourrait avoir affaire à un corps nouveau qui demanderait une étude complète.

Si l'acide X est dédoublé en un autre moins fusible que lui, il faut chercher le produit complémentaire. A cet effet, on réunit toutes les eaux mères alcooliques, qu'on soumet à une évaporation lente en les refroidissant chaque nuit. On a une série de cristallisations qu'on soumettra à l'examen microscopique et dont on comparera les points de fusion. On ne doit réunir que les portions qui fondent à la même température.

Ce qui s'est déposé en dernier lieu est ordinairement la partie la plus fusible du tout. On la dissout dans l'alcool chaud et on laisse cristalliser. Les eaux mères sont abandonnées à des alternatives de refroidissement et de vaporisation pendant lesquelles elles déposent des cristaux qui tendent vers l'identité. Ne sera considérée comme formant un principe défini que la partie dont deux cristallisations à chaud ne feront pas varier la fusibilité. Le point de fusion le plus bas sera comparé à celui des acides gras connus, et s'il ne se rapporte à aucun d'eux, il faudra l'attribuer à un nouveau corps dont les propriétés réclameront un examen approfondi.

Mais comment s'assurer au juste du degré de complexité de la matière? Pour cela, il faudrait extraire les acides gras d'une quantité bien supérieure à 100 grammes et leur appliquer la méthode précédente ou la suivante.

On transforme les acides en savons sodiques sans séparer préalablement l'acide oléique. Les acides sont mis en liberté par l'acide chlorhydrique ; on exprime le gâteau entre des doubles de papier buvard. Puis les acides sont de nouveau transformés en savons que l'on dissout dans l'alcool. Cette solution est additionnée d'une solution alcoolique chaude d'acétate de magnésie, que l'on verse par fraction de 1/7, jusqu'à ce que la précipitation soit complète. Chaque fois on sépare le précipité. On obtient ainsi des dépôts dont les acides sont purifiés par la même méthode. C'est surtout pour la recherche des acides caproïque, caprylique et caprique qui sont solubles en toute proportion dans l'alcool, que cette méthode doit être employée, mais en opérant les précipitations dans l'eau et avec l'acétate de baryte.

§ 3.—[a]. —Les liqueurs acides, séparées de la masse des acides gras, sont réunies et distillées aux 4/5 dans une cornue,

avec réfrigérant de Liebig. Dès que la température dépasse 100 degrés dans la cornue, il faut fractionner les produits de 20 en 20 degrés, par exemple, si les quantités ne sont pas trop faibles. Cette opération a pour but d'apprendre si la graisse contenait des acides solubles dans l'eau et appartenant à la série $C^nH^nO^4$. Si la liqueur distillée est neutre au papier réactif, il n'y a aucun de ces acides. Dans le cas contraire, chacun des produits partiels est saturé par du carbonate de baryte artificiel, à l'aide d'une légère chaleur.

[b]. — Si l'on remarquait dans l'un des ballons que le carbonate de baryte parût donner naissance à un sel insoluble, on filtrerait, et quelques parcelles du résidu sec seraient chauffées dans un tube à essai : une coloration en noir indiquerait un acide organique. Pour l'isoler, on met le résidu tout entier dans une petite cornue avec son poids d'acide phosphorique de densité 1,08 et l'on distille. L'acide volatil est recueilli et examiné à fond.

[c]. — Les liqueurs saturées par la baryte sont évaporées et soumises au froid. Dans la partie la moins volatile, on peut trouver du caproate de baryte dont l'acide ne s'était pas séparé complétement avec les acides gras insolubles dans l'eau. Quant aux autres sels, leur forme cristalline observée au microscope, leur teneur en baryte, sont des caractères qui servent à les rapporter à un des acides connus, après plusieurs cristallisations, s'il y a lieu. Les réactions de ces acides les plus connus, comme l'acide butyrique, l'acide acétique, l'acide formique, ne doivent pas être négligées comme moyens de diagnostic. Chaque acide peut se trouver isolément en trop petite quantité pour être dosé, mais on peut désirer connaître leur somme. Pour cela, on calcine leurs sels de baryte préalablement séchés à 100 degrés; on saupoudre le résidu avec du carbonate d'ammoniaque avant de le calciner une seconde fois pour obtenir du carbonate de baryte, duquel on déduit le poids de la baryte, et par différence celui des acides.

[d]. — En saponifiant les graisses, on obtient de la glycérine qui doit rester dans la liqueur acide distillée en [a]. Pour la trouver, on sature le contenu de la cornue par du carbonate de soude, on évapore au bain-marie presque jusqu'à siccité, on

pulvérise le sel obtenu, on l'agite avec de l'alcool absolu, on filtre et on laisse évaporer la liqueur dans un vase à précipité. Il doit rester un sirop doux et ne réduisant pas la liqueur cupropotassique.

(*La suite prochainement.*)

Sur le double point de fusion d'une cire végétale originaire du Japon, et sur l'emploi de cette cire en pharmacie; par M. le docteur C. ROUCHER, pharmacien principal de première classe.

La cire végétale, dite du Japon, m'a présenté dans sa fusion et sa solidification des particularités intéressantes, non signalées jusqu'ici. On sait que cette cire, appelée parfois indifféremment cire de Chine ou du Japon, et produite par le *rhus succedaneum*, est plus dure que la cire ordinaire, mais beaucoup plus fusible. Le point de fusion indiqué par les auteurs est de 40 à 42°. Elle est blanche, avec une teinte légèrement jaunâtre. Son odeur est faiblement rance. Elle est plus molle et cependant plus friable que la cire d'abeilles. Cette cire, très-employée maintenant en pharmacie, ne serait autre que la palmitine. Elle arrive en quantités considérables d'Angleterre, par blocs de 75 kilogrammes environ (Dorvault).

Elle diffère notablement des autres cires végétales, comme on peut le voir dans le tableau suivant, d'après le *Traité de chimie* de MM. Pelouze et Frémy :

Cire de Chine	fusible à	83°
— des Andaquies	—	77°
— de palmier (du ceroxylon andicola)	—	75°
— de myrte (du myrica cerifera)	—	47°,5
— de carnauba (céroxyline, d'un palmier du nord du Brésil)	—	83°,5
— d'ocuba (du myristica ocuba et autres myristica)	—	36°,5
— de bicuhiba (du myristica bicuhiba)	—	35°

Les échantillons sur lesquels j'ai opéré étaient de deux ori-

gines différentes. L'un, que je dois à l'obligeance de M. Fournez, pharmacien principal, chef de la pharmacie centrale des hôpitaux militaires, provenait de morceaux cubiques d'environ 500 grammes, recouverts d'une couche efflorescente, blanchâtre, assez semblables à des cubes de savon blanc. Cette matière avait été délivrée comme venant du Japon.

Le second échantillon, pris à la pharmacie centrale de M. Dorvault, m'a été fourni comme étant certainement originaire du Japon. Il est en tablettes dont la forme et l'apparence font supposer que la matière a été fondue et moulée en Europe pour les besoins du commerce.

Ces deux échantillons ayant les mêmes propriétés, je n'aurai pas à distinguer les résultats obtenus sur chacun d'eux, et qui se contrôlent les uns les autres.

Pour observer le point de fusion des corps examinés, j'ai employé des tubes fermés très-minces et larges d'environ 15 millimètres, au tiers inférieur desquels la substance était uniformément étalée en couche mince. Ces tubes étaient plongés dans de l'eau à diverses températures, et l'on notait le point d'opacité, de demi-transparence, de transparence complète et d'écoulement contre les parois du verre.

Voici les résultats obtenus avec la cire du Japon : de 40 à 45° centigr., la cire reste opaque, si l'on élève la température d'un seul degré à la fois; de 45 à 50°, la cire devient de plus en plus transparente, sans couler sensiblement; à 53° elle est transparente et presque fondue; à 54° elle entre en pleine fusion.

Si alors on la porte brusquement à une température suffisamment élevée au-dessus de son point de fusion, et qu'après refroidissement on la plonge dans de l'eau à 42°, elle fond en un liquide transparent. Ainsi, cette cire a deux points de fusion éloignés l'un de l'autre de 12 degrés, soit 42° et 54°, le plus élevé étant atteint en n'élevant que progressivement et lentement la température.

La cire du Japon, qui fait l'objet de cette note, n'est pas le seul corps qui présente de pareilles anomalies dans ses points de fusion et de solidification. D'après les recherches de M. Duffy,

la stéarine naturelle subit, sous l'influence de la chaleur, trois modifications distinctes :

Modification α fusible à 51°, D = 0,986
Modification β fusible à 63°, D = 1,010
Modification γ fusible à 66°, D = 1,017

Il est remarquable de voir que le passage de la stéarine de l'une de ces modifications à l'autre s'effectue dans des conditions d'échauffement au-dessus du point de fusion et de refroidissement semblables à celles qui amènent des changements de même ordre et de même sens dans la cire du Japon.

Les mêmes phénomènes s'observent avec la monomargarine qui fond à 52°, 56° et 62°, suivant la manière dont elle a été exposée à l'action de la chaleur.

Enfin, les palmitines artificielles offrent des points de fusion et de solidification très-distants l'un de l'autre :

La monopalmitine	fond	à 58°	et se solidifie	à 45°
La dipalmitine	—	à 59°	—	à 51°
La tripalmitine	—	à 60°	—	à 46°

Et la palmitine naturelle, dont la composition répond à la tripalmitine, aurait trois points de fusion distincts, comme la stéarine, savoir :

46°; 61°,7; 62°,8. (Duffy.)

Sans insister sur le peu de distance qu'il y a entre ces deux derniers points de fusion de la palmitine naturelle, et sans trancher la question de savoir si la cire du Japon doit être considérée comme la palmitine pure, il est à noter que la cire du Japon dont j'ai examiné des échantillons de double provenance ne m'a présenté que deux points de fusion au lieu de trois, et que ceux-ci s'éloignent de plusieurs degrés de ceux qui ont été trouvés pour la tripalmitine soit naturelle, soit artificielle.

Pour savoir si la cire du Japon sur laquelle j'opérais n'était pas constituée par un mélange de deux ou plusieurs substances dont la séparation pût influer sur les phénomènes de fusion, j'ai dissous cette cire dans l'alcool à 90° bouillant. Par le refroidissement, la plus grande partie de la cire s'est séparée. Celle-ci, séchée à l'air libre pendant quelques jours, retenait une assez

forte proportion d'eau qui s'est dégagée par la chaleur. Privée de son eau, elle a présenté exactement les mêmes points de fusion, 42 et 54°, et s'est comportée entre ces deux degrés extrêmes de la même manière que celle qui n'avait pas subi de traitement alcoolique.

La cire d'abeilles n'offre rien de semblable. Deux échantillons de cire d'abeilles, l'une blanche et l'autre jaune, ont été trouvés fondre à une température unique de 62°,5 à 64°.

L'introduction de la cire du Japon dans les usages pharmaceutiques et sa substitution à la cire d'abeille m'ont suggéré la pensée de comparer, sous le rapport des points de fusion, des cérats préparés avec ces deux substances, tous deux dans la proportion de 10 parties de cire pour 35 parties d'huile d'olive.

Voici les résultats obtenus :

1° *Cérat à la cire du Japon et à l'huile d'olive* — A 30°, commencement de fusion qui s'arrête bientôt, le cérat redevenant opaque et solide le long des parois du tube. De 32 à 45°, le cérat, demi-transparent, coule lentement et difficilement contre les parois du tube. A 46°, fusion facile en un liquide transparent et assez mobile. En cet état, si l'on fond le cérat à 50°, et qu'après l'avoir étalé en couche mince, puis refroidi, on le plonge dans de l'eau à 32°, il coule de nouveau en un liquide transparent, mais sirupeux, qui se rassemble au fond du tube. Reporté à 50°, puis dans de l'eau à 30°, il devient transparent, mais ne coule que très-lentement. Reporté encore à 50°, puis dans de l'eau à 28°, il devient transparent, mais ne coule plus et reprend peu à peu son opacité.

Ainsi, le mélange de l'huile d'olive à la cire du Japon, dans les proportions de 35 parties sur 10 parties, a pour effet d'abaisser le point de fusion le plus faible de 10 degrés, c'est-à-dire de 42 à 32°. Le point de fusion le plus élevé est abaissé de 8 degrés, c'est-à-dire de 54 à 46°. Ce cérat a donc, comme la cire qu'il renferme, deux points de fusion, distants entre eux de 14 degrés, soit de 32 à 46°.

2° *Cérat à la cire d'abeilles blanche et à l'huile d'olive.* — A 39°, il commence à perdre un peu d'opacité. De 42 à 52°, de plus en plus translucide; à 54°, transparent; à 56°, coule lentement;

à 57°, coule facilement. Le mélange de l'huile d'olive à la cire d'abeilles, dans les proportions indiquées, a donc abaissé le point de fusion de celle-ci d'environ 7 degrés.

De même qu'il y a une distance de 10 degrés entre l'un des points de fusion de la cire du Japon et celui de la cire d'abeilles, il y a une distance égale de 10 degrés entre les points de fusion des deux cérats.

S'il s'agissait de différencier le cérat à la cire végétale du cérat à la cire d'abeilles, la seule observation du point de fusion ne suffirait pas à atteindre ce but, puisque le point de fusion peut dépendre de la proportion d'huile mélangée à la cire. Mais l'existence d'un point de fusion unique pour le cérat à la cire d'abeilles peut être une indication utile pour déceler dans un cérat, soit la cire du Japon, soit probablement aussi la margarine ou la stéarine.

On peut d'ailleurs distinguer le cérat à la cire d'abeilles de celui fait avec la cire du Japon, par l'action d'une forte solution alcoolique de potasse caustique qui dissout entièrement, même après refroidissement, le cérat à la cire végétale et ne dissout que fort incomplétement celui qui renferme de la cire d'abeilles.

Au point de vue pharmaceutique, on voit quelles conséquences entraîne dans la confection des médicaments à base de cire, la substitution qui tendrait à se faire de la cire du Japon à celle des abeilles. Le point de fusion de toutes ces préparations serait très-notablement abaissé, et le cérat, en particulier, pourrait fondre à la température du corps humain, entre 37 et 38°, moyenne entre les deux points extrêmes de fusion; tandis que le cérat officinal ne devient transparent par demi-fusion qu'à 4 ou 5 degrés au-dessus de la température physiologique, et ne fond tout à fait qu'à 17 degrés au-dessus de cette même température.

Ce n'est donc qu'avec une grande circonspection qu'on doit songer à remplacer la cire d'abeilles par la cire du Japon dans les préparations pharmaceutiques.

Analyse qualitative et quantitative d'un mélange d'essence d'amandes amères et de nitrobenzine; par M. Edme BOURGOIN.

J'ai indiqué récemment un moyen simple pour déceler la falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine. Il consiste à agiter dans un tube à essai 2 ou 3 grammes de liquide avec la moitié de son poids environ de potasse caustique solide. Après quelques instants d'agitation, la coloration jaune du mélange (qui reste telle si l'essence est pure) fait place à une coloration rougeâtre caractéristique. Si la proportion d'essence de Mirbane est notable, la coloration rouge fait ensuite place à une teinte verte plus ou moins belle qui disparaît du jour au lendemain et redevient rouge dans les conditions que j'ai indiquées.

Ces phénomènes de coloration ne peuvent conduire qu'à un essai qualitatif; de plus, ils peuvent laisser un certain doute dans l'esprit lorsqu'on n'a pas obtenu des résultats très-tranchés. Voici une méthode qualitative et quantitative qui s'appuie sur des faits bien connus et qui donne des résultats tout à fait certains; elle consiste à isoler et à doser la nitrobenzine, puis à la caractériser en la transformant en aniline.

Dans un flacon à l'émeri de 100 grammes environ et à large ouverture, on pèse, suivant les cas, de 5 à 10 grammes d'essence, et l'on y ajoute de 20 à 40^{cc} d'une dissolution concentrée de bisulfite de soude; on agite vivement à plusieurs reprises pour faciliter la combinaison du sel avec l'essence d'amandes amères. On y ajoute ensuite de l'éther rectifié qui s'empare de la nitrobenzine. On décante l'éther avec une pipette et l'on fait tomber le liquide sur un petit filtre de papier. En répétant une seconde fois ce traitement, on enlève les dernières traces de l'essence restée libre. On évapore au bain-marie les liqueurs éthérées réunies et l'on pèse le résidu.

Voici comme exemple les résultats de deux analyses :

1° Essence d'amandes amères et nitrobenzine pures āā P. E :
Matière traitée. . . . . 8 gr. Résidu 3,74
2° Mélange fait au cinquième :
Matière. . . . . 5 gr. Résidu 0,89

Ces approximations sont suffisantes pour un essai de cette nature.

Afin de s'assurer que le résidu est bien de la nitrobenzine, on en ajoute 4 à 5 gouttes dans une petite cornue tubulée contenant une pincée de limaille de fer et un peu d'acide acétique à 8 degrés. On chauffe avec précaution de manière à recueillir dans un tube à essai 1 gramme environ de produit distillé. On neutralise ce dernier avec une parcelle de chaux éteinte, suivant la méthode de M. Berthelot, et on l'additionne de 2 ou 3 gouttes d'hypochlorite de chaux : il se développe une belle couleur bleue violette qui ne peut laisser aucun doute sur la présence de l'aniline, et par suite sur celle de la nitrobenzine dans l'essence primitive.

Étude sur les liquides épanchés dans la plèvre; par M. Méhu.

M. Méhu a résumé dans ce mémoire une longue suite d'expériences destinées à faire connaître les différences que présentent les liquides de la cavité thoracique, soit dans leurs caractères physiques, soit dans leur composition.

L'auteur a étudié successivement dans ce travail les caractères généraux, la densité et la coagulation de ces liquides, l'action de l'alcool, de l'acide acétique et du sulfate de magnésie, le dosage des matières solides, de la fibrine et des globules de pus. Il termine cette étude par les conclusions suivantes :

Dans les épanchements pleurétiques, la quantité des sels minéraux est à peu près constante et toujours indépendante de la richesse en matières albumineuses.

Cette règle s'applique à tous les liquides séreux de l'économie (hydrocèle, ascite, hydarthrose, kyste ovarique). Chaque kilogramme de liquide donne de 7^{gr},5 à 9 grammes de sels minéraux anhydres.

La fibrine se montre plus particulièrement dans la pleurésie aigue (moyenne = 0^{gr},423); elle existe aussi dans les cas où l'épanchement thoracique est le résultat d'une gêne de la circulation du sang dans le cœur ou dans les gros vaisseaux,

mais alors elle est en petite proportion (moyenne = 0gr,149).

La fibrine fait défaut dans les liquides purulents et dans les épanchements provoqués par la présence de produits hétérologues (tubercule, cancer).

Toutes les fois que le poids du résidu sec n'a pas atteint 50 grammes par kilogramme de liquide (en moyenne, 30gr,1), il y avait obstacle à la circulation du sang dans le cœur ou les gros vaisseaux, et l'épanchement était dû à cet obstacle.

Quand le poids du résidu sec laissé par l'évaporation de 1 kilogramme de liquide dépasse 50 grammes (moyenne = 65 gr., chiffre le plus bas = 58 gr.), et que ce liquide se prend en une masse plus ou moins consistante après l'opération, on peut affirmer que l'on a affaire à une pleurésie aiguë franche. Le malade se rétablit d'autant plus rapidement que la proportion de fibrine est plus élevée, et par conséquent le caillot plus consistant. Quand la proportion de fibrine est plus élevée, une seule ponction amène la guérison. Si, dans quelques cas, il a été fait deux ponctions, c'est que l'opérateur, craignant quelque malaise du malade, a préféré n'extraire tout d'abord qu'une partie du liquide.

Quand l'état du malade réclame plusieurs ponctions successives, à chaque ponction la proportion de fibrine va en augmentant si la maladie tend vers la guérison. Au contraire, la fibrine reste toujours en très-petite quantité ou nulle si la maladie tend à s'aggraver.

Pratiquement, au lit du malade, tout liquide pleural pour lequel le densimètre indique une densité supérieure à 1,018, à la température de 15 degrés, et qui se prend peu à peu en une masse plus ou moins consistante, appartient à une pleurésie aiguë franche qui guérira d'autant plus rapidement que le coagulum sera plus ferme.

Tout liquide pleural pour lequel le densimètre indique une densité inférieure à 1,015, à la température de 15 degrés, indique que l'épanchement est sous la dépendance d'un obstacle à la circulation du sang dans le cœur ou dans les gros vaisseaux. Il y a hydrothorax. Le pronostic dépend ici de la lésion primitive, plus grave ordinairement que l'épanchement lui-même.

Tout liquide pleural pour lequel le densimètre indique une

densité supérieure à 1,108, à la température de 15 degrés, et qui ne donne pas de fibrine, indique une lésion de la plèvre due à la présence d'un produit hétérologue (tubercule ordinairement), lésion le plus souvent fort grave; aussi ces liquides sont-ils généralement d'un pronostic fâcheux.

Dans tous les cas, je ne saurais trop recommander de prendre la température de 15 degrés comme terme de comparaison, sans recourir à aucun calcul pour la corriger.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur un mode de dosage du cuivre par le cyanure de potassium; par M. DE LAFOLLYE.

Chargé de nouveau, depuis 1865, par l'administration télégraphique, de travaux de pénétration d'arbres résineux, suivant le procédé conservateur de M. le docteur Boucherie, j'ai été conduit, à cette époque, à étudier le mode de répartition du cuivre dans le tissu du bois préparé. J'ai dû écarter les méthodes par pesées et préférer le procédé de M. Pelouze, fondé sur l'emploi du sulfure de sodium en liqueur titrée; mais j'ai rencontré dans son usage une difficulté, venant de l'altération que ma solution de sulfure subissait dans les circonstances où j'ai dû l'employer. Elle brunissait très-facilement, et comme le procédé consiste à déterminer le point où l'ammoniure de cuivre est décoloré, on conçoit que la coloration du réactif masquait le moment précis où son action achevait de s'accomplir. Sans essayer de surmonter cette difficulté, j'ai cherché un autre moyen, et j'ai été amené à une méthode exempte de cet inconvénient.

Lorsque, comme dans la plupart des cas où l'on mélange un sel métallique et un alcali puissant, on verse dans une solution de sulfate de cuivre une solution de cyanure de potassium, il se forme un précipité qui se redissout dans un excès de cyanure alcalin. Il est clair que, dans cette opération, il existe deux points où le cyanure employé est en proportion con-

stante avec le cuivre précipité et redissous. Ma première pensée avait été de me servir de cyanure de potassium comme de liqueur titrée. Le point où le précipité est dissous est assez facile à saisir, mais comme il n'en est pas de même de la fin de la formation du précipité, surtout quand il est abondant, on ne peut pas compter sur un contrôle de la méthode par elle-même, et il m'a semblé nécessaire de modifier le procédé de manière à obtenir un résultat plus précis. Or, si sur le cyanure de cuivre en suspension on verse de l'ammoniaque au lieu de cyanure alcalin, le précipité est redissous comme précédemment et la liqueur prend une couleur bleue, plus ou moins intense, tandis que, si le précipité a été préalablement redissous par une quantité suffisante de cyanure alcalin, l'addition d'ammoniaque ne colore, en aucune façon, la solution alcaline du cyanure de cuivre.

Il résulte de cette expérience que le cyanure de potassium a pour le cyanure de cuivre une affinité qui paralyse l'action colorante de l'ammoniaque. De sorte que, si on la répète en sens contraire, c'est-à-dire en commençant par l'ammoniaque, la solution cuprique énergiquement colorée en bleu doit être complétement décolorée par le cyanure de potassium. C'est en effet ce qui a lieu, et le résultat est si net qu'à la fin de l'opération une goutte d'une solution très-étendue de cyanure fait passer le liquide essayé d'une coloration encore sensible à une décoloration parfaite.

Une solution de cyanure blanc de potassium peut donc être employée comme liqueur titrée, pour doser très-exactement le cuivre en décolorant son ammoniure. En résumé, bien que je n'y sois pas parvenu directement, le procédé que je propose consiste à remplacer, par le cyanure de potassium, le sulfure de sodium dont se servait M. Pelouze. La présence d'un peu de fer ou de zinc dans le sel de cuivre essayé ne nuit pas à l'exactitude de l'opération.

Pour préparer la liqueur titrée, on dissout dans l'acide azotique une petite quantité de cuivre pur, 1 gramme par exemple : c'est la seule pesée à faire; on colore la solution par un excès d'ammoniaque, on l'étend d'eau jusqu'à un volume de 100 ou de 1,000 centimètres cubes et on la recueille dans un

flacon bouché à l'émeri. Dans un autre flacon, on fait une solution de cyanure de potassium. Ensuite, dans un tube gradué, on verse une quantité quelconque de solution cuivrique et on note la division marquée. On ajoute peu à peu la liqueur cyanurée et l'on cesse dès que la décoloration est complète. Si le nombre de divisions correspondant au cyanure ajouté est moindre que celui qui correspond au cuivre, on étend la liqueur cyanurée en conséquence. Si, au contraire, ce nombre est plus considérable, on concentre la liqueur, sauf à l'étendre ensuite. La liqueur est titrée de la manière la plus commode quand le nombre des divisions de l'éprouvette est le même pour le cyanure que pour le cuivre.

Si l'on a opéré sur une solution de 1 gramme de cuivre pour 100 centimètres cubes de liquide, on obtient une liqueur titrée au centième et que j'appelle par analogie *liqueur centime*. Si la solution cuivrique est à la dose de 1 pour 1,000, la liqueur titrée est une *liqueur millime*. C'est celle qui m'a servi dans les analyses que j'ai faites.

La grande avidité du cyanure de potassium pour l'eau ne permet pas d'évaluer, dans l'air ordinaire, le poids de sel nécessaire pour former la liqueur titrée qu'on désire; mais il est très-facile de l'obtenir comme je viens de l'indiquer, et elle se conserve parfaitement dans un flacon bien bouché.

Sur le dosage du cuivre par le cyanure de potassium; par M. Ivon.

Le *Compte rendu* de la séance du 22 avril mentionne un procédé de dosage du cuivre par le cyanure de potassium. M. de Lafollye donne comme nouvelle la réaction sur laquelle il s'appuie; or cette réaction a été publiée en 1859 (*Bulletin de l'Académie de médecine* et *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XXXV, p. 168), par M. Buignet, qui en a fait la base d'un procédé de dosage de l'acide cyanhydrique et des cyanures, et qui a indiqué en même temps la réaction inverse.

Après avoir exposé l'action du cyanure alcalin sur le sel de cuivre, M. de Lafollye ajoute que « la présence d'un peu de fer ou de zinc dans le sel de cuivre ne nuit pas à l'exactitude de

l'opération.» C'est une assertion qui se trouve contredite par l'expérience. Depuis quelques mois (janvier 1872), j'ai voulu, au laboratoire de l'École de pharmacie, appliquer au dosage du cuivre la réaction indiquée par M. Buignet; et si je n'ai pas publié de suite mon procédé, c'est que je n'avais pu trouver encore un moyen d'écarter la fâcheuse influence du zinc.

Voici le procédé auquel je me suis maintenant arrêté pour en tenir compte. Après avoir préparé une solution de cyanure, je la titre par rapport au cuivre et par rapport au zinc, au moyen de solutions au millième, faites en dissolvant 1 gramme de chacun de ces deux métaux dans l'acide azotique, et ajoutant un excès d'ammoniaque à chaque solution. Pour verser la liqueur normale de cyanure, je me sers d'une burette chlorométrique. Je cherche d'abord le nombre de divisions qu'il faut employer pour décolorer 50 centimètres cubes de solution cuivreuse pure : soit 80 divisions. Je mêle ensuite à cette solution cuivreuse pure, 5, 10, 15, 20,... centimètres cubes de solution de zinc. Le nombre de divisions exigées pour la décoloration est supérieur à 80; je note le chiffre qui représente l'excès, pour chaque cas particulier, et comme la proportionnalité se maintient, j'en déduis la quantité de zinc correspondant à une division de cyanure.

Pour faire l'essai d'un alliage, du laiton par exemple, on en dissout 1 gramme dans l'acide azotique; on ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on complète un litre de solution. On fait un premier dosage sur 50 centimètres cubes; soit 90 le nombre des divisions trouvées : elles représentent tout à la fois le cuivre et le zinc, et il faut faire la part de chacun des deux métaux. Pour cela, on prend encore 50 centimètres cubes de la liqueur, on l'acidule fortement par l'acide sulfurique, on la porte à l'ébullition et l'on y verse de l'hyposulfite de soude. Tout le cuivre est précipité à l'état de sulfure; après l'avoir recueilli sur un petit filtre et lavé, on le dissout dans l'acide azotique, on rend la solution ammoniacale et on la dose. Le nombre de divisions exigées est inférieur au précédent, et ne représente que le cuivre. Par différence, on connaît la quantité du zinc.

Le travail que j'ai fait comprend les cas où il y a d'autres métaux dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque; je

me réserve de le publier, ainsi que les précautions à prendre pour le dosage du cuivre et du zinc, tel que je viens de l'indiquer.

Sur les dégâts produits par la foudre, à Alatri, en frappant un paratonnerre; par le P. SECCHI.

Rome, ce 20 mars 1872.

L'énorme décharge d'Alatri, survenue pendant une nuit très-orageuse, est la troisième qui frappa le paratonnerre pendant la même nuit : elle a produit des effets extraordinaires.

1° Elle a fondu la pointe en cuivre du paratonnerre, jusqu'au diamètre de 11 millimètres : le cuivre a coulé comme de la cire et est resté adhérent à la tige.

2° Cette pointe était munie réellement de deux conducteurs (nous les appelons *spandenti*) en pleine règle, reliés ensemble sur les toits, et garnis de pointes de cuivre ensevelies dans le charbon ; on les a retrouvés intacts, comme à l'époque de l'installation : chacun des conducteurs ainsi ensevelis a une longueur de 4 mètres, et est garni de larges pointes et d'un gros fil de cuivre métallique entortillé, pour augmenter la surface de contact avec le charbon. Malgré cela, la décharge a éprouvé l'influence des tuyaux conducteurs de l'eau, et l'étincelle a jailli de l'extrémité du conducteur enseveli sur le tuyau, en franchissant la distance de 10 à 12 mètres, et creusant une tranchée rectiligne de cette extrémité aux tuyaux du château d'eau voisin.

3° Le tuyau le plus voisin a été frappé et a éclaté en plusieurs pièces qui ont été lancées à distance, malgré l'eau dont il était plein, et qui a immédiatement cessé d'arriver à Ferentino. Cette conduite avait une longueur de 12 kilomètres; il semblait donc qu'elle devait offrir une surface suffisante : il n'en a rien été.

4° Une portion de la décharge s'est portée sur un autre tuyau qui se termine au même château d'eau et se dirige dans la ville, en traversant un large réservoir. Dans ce trajet, elle a

lancé en l'air des tampons qui fermaient les tuyaux et la foudre s'est déchargée dans une boîte métallique de division de l'eau, en déformant les grilles de plomb (que nous appelons *cipolle*) destinées à empêcher le passage des objets étrangers dans les tuyaux. Tout cela, malgré que ces deux tuyaux soient en communication avec un troisième, de 15 centimètres de diamètre et 15 kilomètres de longueur.

Sans doute la décharge a été exceptionnellement forte, mais enfin il n'est pas rare d'en observer de semblables dans nos contrées. Le fait de l'étincelle éclatant dans la boîte de division de l'eau, rappelle les décharges survenues dans les compteurs à gaz, dont parle M. de Fonvielle, car, en ces points, la continuité métallique est interrompue.

Le fait le plus singulier est la rupture du tuyau de conduite de Ferentino : il paraît pouvoir s'expliquer par l'énorme chaleur développée par la décharge, laquelle aurait produit une quantité de vapeur d'eau capable de déterminer l'explosion. Un fait semblable est arrivé à Civita Lavinia, dans une grande cloche qui, frappée par la foudre, a été trouvée brisée, sans doute à cause de l'énorme élévation locale de température au point frappé par la décharge; en ce point, le métal avait été fondu jusqu'à couler; la cloche se serait donc brisée comme se brise un verre au contact d'un fer rouge. Peut-être pourrait-on penser que le tube de Ferentino s'est brisé de la même manière, sans explosion : mais alors comment les pièces auraient-elles été lancées? Je crois la première explication plus probable.

Ces faits font voir combien il faut avoir de circonspection lorsqu'on réunit des tuyaux aux paratonnerres, ou qu'on les place simplement dans le voisinage. Je crois qu'on devrait placer les conducteurs de paratonnerres aussi loin que possible des tuyaux à gaz.

Faits relatifs à la diphénylamine; par MM. Ch. Girard et Laire.

Dans une note insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, MM. Dusart et Bardy relatent le fait de la

production de la diphénylamine, lorsqu'on fait agir en vase clos du phénol, de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate d'aniline. Ces chimistes pensent que la production de la diphénylamine dans ces circonstances doit être attribuée à l'action du chlorure de phényle, qui prendrait d'abord naissance et réagirait ensuite sur le chlorhydrate d'aniline.

L'expérience suivante, que l'on peut répéter facilement, établit clairement que l'intervention du chlorure de phényle n'est nullement nécessaire pour expliquer la production de la diphénylamine.

En chauffant en vase clos, de 300 à 340 degrés, du chlorhydrate d'aniline pur pendant dix à douze heures, on constate à l'ouverture du tube qu'il n'existe pas de pression; la masse brun verdâtre est traitée par l'eau chaude, elle se dissout en partie. La portion non dissoute présente l'aspect d'une huile qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Cette matière recueillie est lavée à l'eau bouillante, légèrement alcaline; elle est ensuite, après refroidissement, pressée et séchée entre plusieurs doubles de papier à filtre. On la reprend par l'éther qui la dissout. Cette solution, filtrée, laisse déposer de la diphénylamine pure. En opérant ainsi, on obtient une quantité de diphénylamine qui peut atteindre jusqu'à la dixième partie du poids du chlorhydrate d'aniline employé. Sous la seule influence de la chaleur, le chlorhydrate d'aniline se transforme donc partiellement en diphénylamine. Il est probable qu'un certain nombre de sels d'aniline se comportent comme le chlorhydrate d'aniline.

Dans cette même note du 27 novembre, MM. Dusart et Bardy rapportent qu'ils ont aussi obtenu de la diphénylamine en chauffant vers 225 degrés du sulfophénate de soude sec en présence d'aniline libre. Nous avons répété cette expérience, mais nous n'avons constaté la production de la diphénylamine que dans le cas où le sulfophénate de soude ou bien l'aniline employés contenait une petite quantité d'un sel d'aniline. — Dans ce cas, la formation de la diphénylamine résulte de l'action du sel d'aniline sur l'aniline elle-même, suivant un fait bien connu et incontesté; partant, il n'existe aucune raison de l'attribuer à l'intervention du résidu phénylique de l'acide sulfo-

phénique. — De même, la production de la diphénylamine par l'action de l'iodure et du bromure de phénol sur l'aniline ne s'observe qu'autant que cet iodure ou ce bromure renferme une trace d'acide libre, ou bien l'aniline une trace d'un sel d'aniline.

Enfin, MM. Dusart et Bardy annoncent que le sulfophénate de soude et le cyanure de potassium réagissent en produisant du benzonitrile. — Bien que théoriquement une semblable réaction paraisse tout à fait improbable, nous avons voulu tenter cependant de la répéter.

Nous avons chauffé dans une cornue de verre vert lutée, une molécule de cyanure de potassium et une molécule de sulfophénate de sodium, parfaitement pulvérisés et mélangés. La masse se boursouffle et distille un liquide qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. En examinant cette substance, nous avons reconnu qu'elle n'est autre chose que du phénol, correspondant sensiblement à la quantité de phénol contenu dans le sulfophénate mis en réaction.

Dans une nouvelle note insérée dans les *Comptes rendus*, le 15 janvier 1872, MM. Dusart et Bardy disent avoir obtenu de la diphénylamine en chauffant en vase clos, entre 310 et 320 degrés, un mélange de 150 grammes de phénol, de 50 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque et de 25 grammes d'acide chlorhydrique.

Nous avons répété cette expérience, mais en la débarrassant de toute complication inutile. En prenant pour point de départ la réaction les éléments du chlorure de phényle, l'expérience est plus difficile à exécuter pratiquement, et ses résultats sont moins nets que lorsqu'on part simplement du chlorure de phényle. Nous avons donc chauffé en vase clos de 300 à 340 degrés, pendant quinze heures, deux molécules égales de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de phényle pur, bouillant de 135 à 136 degrés.

A l'ouverture du tube, nous n'avons constaté aucune pression. La matière a été jetée sur un filtre. La partie liquide ne contenait que du chlorure de phényle. Elle a passé à la distillation entièrement, entre 135 et 136 degrés, et n'a donné aucune coloration par l'acide nitrique. La partie solide restée

sur le filtre se composait de chlorhydrate d'ammoniaque retenant un peu de chlorure de phényle. Dissoute dans l'eau bouillante et décomposée par la potasse, elle n'a pas fourni une trace d'aniline.

En résumé, les différents résultats auxquels nous sommes arrivés sont conformes à tous ceux qui ont été publiés antérieurement sur ce sujet par MM. Berthelot, Kékulé, Lauth, Jungfleisch, etc.

Sur la sorbite, matière sucrée analogue à la mannite, trouvée dans le jus des baies du Sorbier des oiseleurs; par M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

En continuant mes recherches sur les fruits utilisés pour la fabrication de l'eau-de-vie, j'ai été conduit à étudier la fermentation des baies du sorbier avec lesquelles, dans certaines contrées forestières, on prépare soit une boisson analogue au cidre, soit de l'alcool. Mes expériences, entreprises à un point de vue pratique, ont principalement pour objet de constater la différence, souvent considérable, existant entre la quantité d'alcool obtenue par les *brûleurs*, et la quantité d'alcool qu'auraient dû fournir les matières sucrées contenues dans les fruits, conformément à l'équation de Lavoisier :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4(CO^2).$$

Les sorbes, comme les cerises, les prunes, les pommes, etc., ne rendent pas à beaucoup près l'alcool correspondant à leur teneur en sucre. On en jugera par le résultat d'une fermentation accomplie dans d'excellentes conditions, puisque, commencée le 1er novembre 1867, elle était complétement terminée le 10 du même mois :

	Volume lit.	Poids. gr.	Sucre réducteur. gr.	Alcool. gr.	Acide exprimé en SO^3HO. gr.
Jus avant la fermentation. . .	4,500	4995,0	372,96	0,0	50,40
Jus fermenté. . .	4,493	4855,6	76,79	135,69	49,33
Différences. .	—0,007	— 139,4	— 296,17	+ 135,69	— 1,07

Les 296^{gr},17 de sucre disparu auraient dû donner théoriquement 151^{gr},37 d'alcool. On en a obtenu 135^{gr},69 : les 90/100.

Dans le vin de sorbes il est resté 76^{gr},8 de sucre réducteur, environ 17 grammes par litre, et comme c'est dans les baies du sorbier que Pelouze a découvert un sucre non fermentescible, *la sorbine,* il était naturel de supposer que dans le vin de sorbes c'était ce sucre qui avait échappé à la fermentation; il y avait donc lieu de le rechercher. Ce vin fut traité par le sous-acétate de plomb; le précipité très-abondant séparé, l'on fit passer dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique pour en éliminer le plomb mis en excès. Le sirop que l'on obtint ne laissa pas déposer de cristaux, même après plusieurs mois. Or on sait avec quelle facilité la sorbine cristallise. Cette tentative d'extraction de la sorbine fut réitérée en 1868 et 1869 sans plus de succès. Les sirops, maintenus pendant un mois dans une étuve dont la température variait de 60 à 80 degrés, laissèrent une matière ayant l'apparence de la gélatine, translucide, d'un jaune pâle, cédant sans adhérence à l'impression du doigt. On l'enferma dans un flacon où elle passa l'hiver; au printemps, elle avait subi une transformation complète : on trouva une masse visqueuse renfermant une multitude de très-petits cristaux aciculaires. Par une forte pression, l'on fit sortir la matière sirupeuse contenant des acétates alcalins et un sucre réducteur. Le marc lavé à froid avec de l'alcool, pressé à nouveau, séché à l'air, était blanc, sucré, bien qu'il ne renfermât pas trace de sucre réduisant la liqueur cupropotassique; la solution était inactive sur la lumière polarisée.

Cette substance sucrée se dissout en toute proportion dans l'eau, formant un sirop très-difficilement cristallisable; il fallut plus de six semaines pour voir apparaître des cristaux formés d'aiguilles fines, d'un aspect nacré. On accéléra la cristallisation en posant sur ce sirop un très-petit cristal, ainsi que me le conseilla M. Berthelot.

Je décris, dans mon mémoire, les procédés employés pour purifier cette matière à laquelle je crois devoir donner le nom de *sorbite*, à cause de son origine et des propriétés qui la rapprochent de la mannite et de la dulcite. En effet, la sorbite, à peu près insoluble dans l'alcool absolu froid, est dissoute en

assez forte proportion par l'alcool absolu bouillant, d'où elle est précipitée par le refroidissement en un volumineux dépôt transparent, opalin, disposé en mamelons du plus singulier aspect. Si l'alcool, au milieu duquel le dépôt est formé, est décanté et exposé à une température inférieure à zéro, il se forme dans ce liquide sursaturé de nombreux cristaux agglomérés en houppes soyeuses.

La sorbite a été analysée après avoir été desséchée à 110 degrés dans le vide sec. Elle a commencé à fondre vers 65 degrés; ensuite elle prit plus de consistance tout en restant visqueuse, ce qui rend sa dessiccation fort lente.

La formule déduite de plusieurs analyses est $C^{12}H^{14}O^{12}$. La sorbite cristallisée, chauffée à 100 degrés, abandonne de l'eau et devient moins fusible ; on a dû rechercher si l'eau qu'elle perd pendant la dessiccation s'y trouve en proportion définie.

De la sorbite en cristaux nacrés, provenant d'une solution aqueuse fortement comprimée pour lui enlever les traces de sirop qu'elle pouvait retenir, a donné une composition représentée par la formule $C^{12}H^{15}O^{13}$.

Ces cristaux de sorbite paraissent donc renfermer 1 équivalent d'eau, qu'ils abandonneraient à une température un peu supérieure à 100 degrés. En déduisant cet équivalent d'eau, on retombe sur les nombres fournis par la sorbite desséchée à 110 degrés.

La sorbite serait donc un isomère de la mannite et de la dulcite ; mais elle se distingue de ces sucres par plusieurs propriétés; ainsi, unie à 1 équivalent d'eau, elle fond à 102 degrés ; à 110 ou 111 degrés quand elle est anhydre. Je rappellerai ici que la mannite fond à 165 degrés, la dulcite à 182 degrés. La sorbite forme, avec l'eau, un sirop dans lequel les cristaux n'apparaissent qu'après un temps très long. Une solution aqueuse de mannite ne prend pas la consistance sirupeuse.

La mannite cristallise en prismes à base quadrilatère ;

La dulcite en prismes rhomboïdriques obliques;

La sorbite se présente en cristaux tellement déliés qu'il sera difficile d'en déterminer la forme. Elle possède d'ailleurs des caractères communs aux matières sucrées de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$. Ainsi, mêlée au sulfate de cuivre, elle empêche la

précipitation de l'oxyde par la potasse. Elle est inactive, ne réduit pas la liqueur cupropotassique. L'acide sulfurique ne la carbonise pas, et si l'acide qui l'a dissoute est saturé par le carbonate de baryte, on obtient un sel soluble barytique dont je me propose d'examiner la nature.

La sorbite trouvée dans le vin des sorbes ne paraît pas être un produit de la fermentation ; on a pu l'extraire du jus de sorbes pris à la sortie du pressoir, et transformé en sirop avant qu'il eût pu subir la moindre modification.

Sur quelques trichloracétates métalliques; par M. A. CLERMONT.

Dans une précédente note insérée dans ce Recueil, M. Clermont a décrit les trichloracétates de baryte, de strontiane, etc.; il présente dans celle-ci la suite de ses recherches sur les combinaisons de l'acide trichloracétique avec les bases.

Trichloracétate acide de potasse. — Ce sel se présente en beaux cristaux transparents, qui sont des octaèdres à base carrée; il est inaltérable à l'air et dégage d'abondantes fumées blanches, formées d'acide trichloracétique, quand on le chauffe légèrement. On l'a obtenu pour la première fois par l'évaporation très-lente d'une solution de sesquioxyde de chrome et de carbonate de potasse dans un grand excès d'acide chloracétique, liqueur préparée dans le but d'obtenir un sel double. On le produit facilement en ajoutant, à une solution concentrée de bicarbonate de potasse, le poids d'acide trichloracétique nécessaire pour former le chloracétate acide, et plaçant dans la liqueur un des cristaux décrits précédemment : il se produit alors des cristaux qui augmentent peu à peu, et dont la composition est la suivante :

$$KO,C^4Cl^3,HO,C^4Cl^3O^3,$$

qui le rapproche de l'acétate acide de potasse obtenu par Thomson et étudié par M. Melsens.

Trichloracétate de nickel. — Il se dépose en cristaux prismatiques, réunis en groupes radiés, quand on abandonne à l'éva-

poration lente une solution de carbonate de nickel dans l'acide chloracétique ; l'analyse a conduit à leur donner la formule

$$C^4Cl^3O^3,NiO + 4HO.$$

Trichloracétate de magnésie. — En dissolvant l'hydrocarbonate de magnésie dans l'acide trichloracétique étendu, on obtient, au bout de six à huit mois, des cristaux déliquescents qui ont donné à l'analyse

$$C^4Cl^3O^3,MgO + 4HO.$$

Trichloracétate de lithine. — Il cristallise, après plusieurs mois, dans une solution de carbonate de lithine dans l'acide trichloracétique, en prismes; abandonné à l'air, il tombe rapidement en déliquescence ; il ne peut se conserver que dans des tubes fermés à la lampe. La composition des cristaux est représentée par la formule

$$C^4Cl^3O^3,LiO + 4HO.$$

Il est à remarquer que les sels qui précèdent se rapprochent, par leur composition, des acétates correspondants ; le type de l'acide acétique a donc gardé dans ces sels ses propriétés principales, malgré l'introduction du chlore, comme M. Dumas l'a reconnu depuis longtemps.

Sur l'altération des eaux sulfureuses des Eaux-Bonnes au contact d'un air limité; par feu M. Louis Martin.

M. Louis Martin a terminé son travail par les conclusions suivantes :

1° L'eau sulfureuse des Eaux-Bonnes, admise dans les réservoirs au contact d'un air limité, y subit deux réactions successives. La première consiste dans la transformation rapide du monosulfure de sodium en bisulfure, avec production équivalente de silicate de soude. La seconde est la transformation lente et progressive, toujours partielle, du bisulfure de sodium en hyposulfite de soude, par simple fixation d'oxygène.

2° L'eau des réservoirs contient toujours le soufre de la source

à l'état de bisulfure et d'hyposulfite. Il ne se dégage point d'acide sulfhydrique; il ne se forme ni sulfites, ni polysulfures d'un degré plus élevé que le bisulfure.

3° La préparation des bains par addition d'eau sulfureuse artificiellement chauffée et désulfurée n'a d'autre résultat que de provoquer une oxydation plus profonde, c'est-à-dire de faire passer à l'état d'hyposulfite une nouvelle proportion de bisulfure de sodium. On peut toujours, en s'aidant de simples observations thermométriques, déterminer, à l'aide de la sulfhydrométrie, la composition réelle du bain, c'est-à-dire les poids de bisulfure et d'hyposulfite qu'il contient. Le bain, exposé à l'air, s'altère d'ailleurs plus rapidement que l'eau des réservoirs, les sels sulfureux passant progressivement à l'état de bisulfate de soude; il est entièrement désulfuré au bout de vingt-quatre heures.

4° Les sources des Eaux-Bonnes présentent cette particularité singulière, que la silice y existe en proportion définie par rapport au sulfure de sodium, à savoir deux équivalents de silice pour un équivalent de sulfure. Ainsi, le silicate qui se forme par l'altération est un quadrisilicate.

5° Deux autres stations des Pyrénées présentent la même relation : ce sont Saint-Sauveur et Cauterets (César, les Espagnols). Ce fait se rattache sans doute à une cause géologique, car les trois établissements sont placés en ligne droite sur une parallèle à l'axe de soulèvement des Pyrénées, parallèle très-remarquable, d'ailleurs, par son parcours orographique. Seulement, tandis que la silice se trouve à l'état libre dans l'eau de Bonnes, on sait qu'elle est à l'état de silicate dans les eaux de Saint-Sauveur et de Cauterets.

6° A cette différence d'état chimique, se rattache une différence essentielle dans le mode d'altération au contact d'un air limité. En discutant les résultats d'analyse de MM. Filhol et Réveil, on peut s'assurer que l'eau des réservoirs contient un mélange de monosulfure et d'hyposulfite de soude, représentant le soufre total du griffon. C'est précisément ce que la théorie faisait prévoir.

On voit par là combien la composition des bains sulfureux est différente à Cauterets ou aux Eaux-Bonnes, bien qu'ils soient

préparés avec des eaux qui contiennent des quantités de sulfure de sodium peu différentes (1).

Sur la présence du sélénium dans l'acide sulfurique de fabrication française; par M. I. PERSONNE.

Le sélénium, découvert par le chimiste suédois dans le soufre de Fahlun, a été rencontré plus tard dans les sulfures du Harz, qui ont été mis à profit pour son extraction; M. Gmelin l'a aussi signalé dans les pyrites de Bohême et a constaté sa présence dans de l'acide sulfurique fabriqué à Krelitz, à l'aide du grillage de ces pyrites. Mais ce métalloïde n'a pas encore été rencontré jusqu'à présent, au moins à ma connaissance, dans l'acide sulfurique.

Dans le cours des travaux chimiques que je dirige à l'École supérieure de pharmacie, il m'a été donné de constater la présence du sélénium dans l'acide sulfurique provenant d'une fabrique du département de la Seine, et obtenu par le grillage des pyrites.

Cet acide sélénifère a pour densité 1,820; aucun caractère ne le distingue de l'acide ordinaire. Cependant, il n'est pas propre à tous les usages des laboratoires de chimie; lorsqu'on le soumet à la distillation, dans le but d'obtenir l'acide pur, on obtient un produit qui rougit par l'addition de cristaux de sulfate de fer, ce qui a fait croire à certains fabricants de produits chimiques qu'il était impossible de le priver des composés oxygénés. Mais un examen attentif de la réaction fait bien vite reconnaître que la coloration rouge obtenue est bien différente de celle que fournissent les composés nitreux; en effet, le sulfate ferreux ne se colore pas en rouge violacé, comme avec les produits nitreux, il devient, au contraire, complétement blanc, gagne le fond du vase et est recouvert par un liquide de couleur rouge brique. Lorsqu'on fait réagir l'acide sélénifère sur le sel marin, pour préparer l'acide chlorhydrique, l'acide que l'on obtient se colore peu à peu en jaune orange, puis en rose foncé, et laisse enfin déposer une poudre rouge : c'est l'examen du dépôt ainsi obtenu qui m'a fait reconnaître la présence du sélénium.

---

(1) Nous avons lu attentivement le travail complet de M. Martin, et nous pensons que quelques-unes des conclusions qui le terminent ne reposent pas sur des faits bien observés. P.

Il est facile d'isoler le sélénium de cet acide sulfurique : il suffit, pour cela, de l'étendre d'environ quatre fois son volume d'eau; puis, la liqueur étant refroidie et filtrée pour en séparer le sulfate de plomb, d'y ajouter une solution d'acide sulfureux; on obtient aussitôt une teinte jaune orange, qui se fonce de plus en plus, devient rouge et laisse déposer des flocons rouges de sélénium. La liqueur est ensuite agitée avec du sulfure de carbone bien pur, qui dissout le métalloïde mis en liberté et l'abandonne à l'état de pureté par une évaporation ultérieure. C'est ainsi que j'ai pu retirer $0^{gr},20$ de sélénium de 3 litres d'acide sulfurique.

La question importante de ce sujet, c'est l'origine de ce sélénium. Les renseignements qui m'ont été fournis tendent à me faire croire qu'il provient de pyrites cuivreuses, d'origine française, employées à cette fabrication; mais ces renseignements ne sont pas encore assez certains pour m'autoriser à affirmer cette origine. Tout ce qu'il m'est permis de dire pour le moment, c'est que de l'acide sulfurique, fabriqué avec des pyrites de provenance belge, a été trouvé exempt de sélénium. Je compte m'occuper de ce sujet, et quand mes renseignements seront précis, j'aurai l'honneur de les faire connaître à l'Académie.

La présence du sélénium dans l'acide sulfurique implique nécessairement son existence, en quantités plus ou moins grandes, dans les produits accessoires de sa fabrication, et notamment dans les boues des chambres; c'est cette recherche que je me réserve de poursuivre (1).

(1) Dans une note adressée à l'Académie des sciences, M. Lamy fait observer que des recherches de ce genre ont été faites, il y a environ dix ans, par MM. Kuhlmann père et fils. Ce dernier a extrait des boues des chambres de plomb du sélénium qu'il a employé plus tard à étudier diverses combinaisons de sélénium avec le thallium. M. Lamy a fait connaître lui-même, dans un de ses mémoires, le procédé qu'il a suivi pour séparer ce métal des nombreux éléments auxquels il est associé dans les boues des chambres, en particulier du sélénium, de l'arsenic, etc.

M. Scheurer-Kestner rappelle également qu'en 1868 il a publié, avec M. Rosenstiehl, un travail dans lequel il a signalé la présence du sélénium dans l'acide sulfurique préparé au moyen des pyrites de Saint-Bel. Il a indiqué aussi, dans une note publiée en 1870, l'introduction du sélénium dans la soude brute par le sulfate de soude obtenu avec de l'acide sulfurique sélénifère. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Des falsifications de l'essence d'eucalyptus globulus;
par M. DUQUESNEL, pharmacien.

L'essence d'eucalyptus peut être falsifiée : 1° par une addition d'alcool; 2° par une addition d'huile fixe; 3° par une addition d'essence de térébenthine; 4° par l'addition d'une autre huile essentielle, celle de copahu, par exemple, qui est incolore et presque dépourvue d'odeur.

1° *Falsification par une addition d'alcool.* — Pour constater la présence de l'alcool dans une essence, on la mélange avec son volume d'eau dans un tube gradué, et l'on agite. Par le repos, les deux liquides se séparent, et l'augmentation du volume d'eau indique généralement la quantité d'alcool qui s'est séparée de l'huile essentielle.

La fuchsine, ou rouge d'aniline, fournit encore un excellent moyen de constater la présence de l'alcool, même en très-petite quantité, dans l'essence d'eucalyptus, car elle se dissout en partie dans ce mélange et lui communique une teinte rouge, d'autant plus prononcée que l'alcool est en plus grande quantité; au contraire, l'essence incolore ou légèrement verdâtre conserve sa couleur primitive lorsqu'elle est pure.

2° *Falsification par une addition d'huile fixe.* — Pour constater cette falsification, on verse quelques gouttes du produit à examiner sur un papier et l'on chauffe légèrement. Sous l'influence de la chaleur, l'essence d'eucalyptus se volatilise et abandonne l'huile fixe, qui reste sur le papier sous forme d'une tache caractéristique.

On peut encore distiller l'essence en présence de l'eau; l'huile fixe reste à la surface de l'eau dans le vase servant de cucurbite.

3° *Falsification par une addition d'essence de térébenthine.* — M. Duquesnel a encore admis que l'essence d'eucalyptus pouvait être mélangée d'essence de térébenthine. L'essence d'eucalyptus

entre en ébullition entre 169 et 171 degrés, tandis que celle de térébenthine bout à 155 degrés. Il résulte de là que la première essence sera d'autant plus pure que son point d'ébullition se rapprochera de 169 degrés.

On sait aussi que lorsqu'on met de l'iode en présence de l'essence de térébenthine ou autre essence hydrocarbonée, la masse s'échauffe et donne lieu à une petite explosion accompagnée d'un léger dégagement de vapeur violette. L'essence d'eucalyptus qui est oxygénée ne donne pas lieu à un semblable phénomène.

4° *Falsification par l'huile essentielle de copahu.* — Cette falsification sera facile à reconnaître par le point d'ébullition de l'essence falsifiée, qui sera d'autant plus élevé qu'elle sera moins pure, l'essence de copahu bouillant à 260 degrés, et celle d'eucalyptus entre 169 et 171 degrés, ainsi que nous l'avons dit. De plus, cette essence exigera, pour se dissoudre dans l'alcool à 73 degrés, des quantités de réactifs bien plus considérables que dans le cas précédent.

En résumé, le meilleur moyen de constater la pureté de l'essence d'eucalyptus est de l'agiter avec un peu de rouge d'aniline, ce qui y fera reconnaître la présence de l'alcool; — de l'évaporer sur un papier, ce qui permettra d'y reconnaître la présence ou l'absence d'une huile fixe; — enfin de la dissoudre dans l'alcool à 73 degrés, dont 1,6 centimètre cube doit dissoudre 1 centimètre cube d'essence pure. (*Union pharmaceutique.*)

Sur la quantité de matière active de la ciguë; par M. Schroff, de Vienne.

Il résulte des recherches de ce savant que les fruits verts du *conium maculatum*, âgé d'un an, ne contiennent qu'une très-petite quantité de cicutine. Les fruits verts de la plante âgée de deux ans donnent au contraire la plus grande quantité de cicutine, surtout si ces fruits sont sur le point d'être mûrs. Quand les fruits sont en parfaite maturité et proviennent d'une plante de deux ans, leur efficacité tient le milieu entre les sortes précédentes.

M. Manlius Smith a observé que les pétioles de la ciguë étaient à peu près dépourvues de cicutine, tandis que les limbes des feuilles sont riches en alcaloïde. Le moment où les fleurs commencent à s'épanouir paraît le plus favorable à la récolte des feuilles, parce que c'est à ce moment qu'elles renferment la plus grande proportion d'alcaloïde. Les feuilles perdent d'ailleurs assez rapidement la plus grande partie de leur efficacité.

Éthylate de potassium.

Ce sel résulte de l'action du potassium sur l'alcool absolu. Un équivalent d'hydrogène de l'alcool est remplacé par un équivalent de potassium. Le docteur W. Richardson a proposé l'emploi des éthylates de potassium et de sodium comme caustiques; d'après lui, leur action est sûre, et ils se laissent facilement manier. Il les a surtout appliqués à la cautérisation du cancer et à celle de simples excroissances. On peut les dissoudre dans l'alcool à divers degrés de concentration. Cette solution s'applique au moyen d'un pinceau de verre, on l'injecte au moyen d'une aiguille; l'opérateur peut, à son gré, rendre l'effet lent ou rapide. L'éthylate de potassium est le plus énergique. (*Bull. thérap.*)

Teinture d'iode incolore; par M. Hager.

En Amérique, on emploie, sous ce nom, une préparation que M. Curtmann obtient en dissolvant 10 parties d'iode dans 85 parties d'alcool à 95 degrés, et en ajoutant à la liqueur 20 parties d'ammoniaque liquide concentrée; on met le mélange de côté pendant quatre semaines. L'iode et l'ammoniaque en solution alcoolique réagissent l'un sur l'autre; il se forme, outre de l'iodure d'ammonium, une combinaison ayant pour formule AzI^2H qu'on a nommée duodamine, et qui possède une propriété explosible comme l'iodure d'azote. Ce corps se décompose aussi avec le temps, et la teinture d'iode devenue incolore contient alors de la triéthylamine ainsi que de l'iodure d'éthyle

et de l'iodure d'ammonium, outre de l'alcool et de l'ammoniaque libre, si l'on en a ajouté une trop grande quantité.

M. Hager propose de modifier la formule de cette préparation, de manière qu'elle puisse être obtenue en quelques heures. Il conseille alors de mettre dans un matras en verre iode pur, hyposulfite de soude, eau distillée, de chaque 20 grammes, de laisser digérer à une douce chaleur en agitant de temps en temps jusqu'à ce que la solution soit parfaite, et d'ajouter au mélange 32 grammes d'ammoniaque liquide et 150 grammes d'esprit-de-vin. On laisse reposer pendant deux jours dans un endroit frais, et l'on filtre. La liqueur doit être limpide, sans couleur, d'une odeur particulière, tant soit peu ammoniacale, d'une densité de 0,940 environ.

La liqueur, ainsi obtenue, contient, outre les substances indiquées plus haut, un peu d'iodure de sodium, et aussi de l'iodure de triéthylammonium, lequel, après une longue conservation de la teinture, se transforme encore en triéthylamine et en iodure d'éthyle.

De tout cela il résulte que la teinture d'iode incolore agit comme remède externe bien plus doucement que la teinture colorée. (*Journal de pharmacie de Bruxelles.*)

Sur le Fontainea pancheri; par M. Heckel.

Ce végétal est originaire de la Nouvelle-Calédonie, et appartient à la famille des euphorbiacées. Il ressemble à nos grands arbres, au poirier principalement. La feuille et la racine exceptées, toutes les parties de la plante contiennent un sucre âcre et caustique.

Les semences ont fourni jusqu'à 65 p. 100 d'huile grasse et drastique. Cette huile a une densité de 0,934 à 21 degrés; elle se congèle à 5 degrés sous zéro. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

Cette huile contient une résine drastique. Étendue à la surface de la peau, à la dose de 8 à 10 gouttes, elle produit d'abord la rubéfaction, puis une apparition de pustules. Deux gouttes administrées à l'intérieur peuvent donner huit à dix

selles dans les vingt-quatre heures, avec coliques, mais sans vomissements. Cette huile se rapproche de l'huile de croton par ses effets, mais elle est moins active.

Formule de sirop iodo-tannique; par M. PERENS.

Iode.	1 gramme.
Alcool à 90°.	12 —

Faites dissoudre et ajoutez :

Tannin..	5 grammes.
Alcool à 60°.	20 —
Sirop de sucre.	250 —

On chasse l'alcool par la chaleur. Dose de 10 à 60 grammes par jour.

Nouvelle formule de préparation du collodion;
par M. SALLEFRANGIE.

Fulmicoton.	14 grammes.
Éther à 66°.	192 —
Alcool à 90°.	66 —
Huile de ricin..	21 —

On dissout le coton-poudre dans le mélange d'alcool et d'éther. Lorsque la dissolution est complète, ce qui a lieu après quarante-huit heures, on ajoute l'huile de ricin.

Suivant l'auteur, cette formule donne un collodion parfaitement limpide, et sans résidu aucun. (*Journal de Bordeaux.*)

Liniment calmant.

Baume de Fioraventi.	80 grammes.
Chloroforme.	10 —
Laudanum de Rousseau.. . . .	10 —

Pour frictions au creux épigastrique dans le cas de gastralgie aiguë. Si ce moyen ne suffisait pas, on appliquerait sur la même région un ou plusieurs vésicatoires volants, qu'on panserait avec un sel de morphine.

Sur les divers acides valérianiques; par MM. ERLENMEYER et HELL.

L'acide valérianique naturel est inactif sur la lumière polarisée, et identique avec celui que l'on obtient par l'oxydation de l'alcool amylique inactif et avec celui dérivé du cyanure isobutylique. Ces acides donnent un sel de baryum facilement cristallisable.

L'acide valérianique, dérivé de l'alcool amylique actif, et celui qui résulte de l'oxydation de la leucine naturelle sont actifs; la densité est un peu plus forte et le point d'ébullition moins élevé que ceux de l'acide inactif. Le sel de baryum est amorphe.

L'acide actif, chauffé à 200 degrés avec quelques gouttes d'acide sulfurique, se charbonne en partie et se transforme en un acide inactif dont les propriétés sont restées les mêmes que celles de l'acide actif; son sel barytique est également amorphe. Les auteurs en tirent la conséquence que, d'une différence de propriétés optiques, on ne peut pas conclure à une différence de constitution chimique. T. G.

Observations sur l'eau de fleur d'oranger distillée à la vapeur; par M. VUAFLART.

Je crois devoir appeler l'attention des praticiens sur un fait qu'une certaine consommation d'eau de fleur d'oranger m'a mis à même de constater.

Ayant observé que cette eau, prise dans des pharmacies des plus honorables, perdait son odeur peu de temps après qu'elle était en vidange et contractait même une saveur désagréable, j'ai pensé que cette altération pouvait provenir de la distillation à la vapeur. Cette manière de procéder doit donner et donne en effet un produit plus suave au début, mais qui n'est peut-être pas susceptible d'une aussi longue conservation.

Mon confrère M. Machet, à qui j'ai soumis cette idée, m'a déclaré qu'il avait renoncé à distiller les roses à la vapeur, parce qu'il s'était aperçu que l'eau se conservait beaucoup

moins bien que celle distillée à feu nu dans un alambic muni d'un diaphragme.

Je me rappelai alors que, n'ayant jamais employé d'autre mode de distillation, mon eau de fleur d'oranger se conservait pendant des années entières sans altération. Je prenais des dispositions pour en avoir toujours assez de l'année précédente, pour n'employer la nouvelle que quand elle avait perdu un certain goût de feu qui disparaît complétement aux premières gelées.

Il est facile de se rendre compte que les fleurs soumises à la distillation à la vapeur ne soient pas atteintes dans toutes les parties, et que le produit, tout en étant plus agréable d'abord, ne soit pas chargé de tous les principes nécessaires pour se conserver aussi longtemps que celui obtenu par la distillation à feu nu qui n'épargne aucune partie des fleurs. Toutefois, ce dernier mode nécessite quelques précautions pour en éviter les inconvénients. Ainsi, outre le diaphragme, il est nécessaire de mettre dans la cucurbite assez d'eau pour que les fleurs y soient comme dans un bain, et l'on doit conduire la distillation de manière à les laisser le moins longtemps possible en contact avec la chaleur.

Telles sont les observations pratiques que je crois devoir soumettre à nos confrères au moment où ils sont à même de faire un essai comparatif des deux modes de distillation.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 5 JUIN 1872.

Présidence de M. Stan. Martin.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

A l'occasion de la note de M. Godin concernant la dissolution des benzoates dans les huiles, M. Méhu présente les deux remarques suivantes :

1° Aucun document imprimé ne prouve que M. Godin ait fait connaître la propriété que possède le benzoate de fer de se dissoudre dans les huiles avant que M. Méhu ait signalé ce fait dans les Archives de médecine de 1868.

2° Non-seulement le benzoate de fer, mais encore le cinna-

mate, se dissout dans les huiles, tandis que les arséniates de fer y sont insolubles.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Frédéric Wurtz, accompagnée de plusieurs notes scientifiques. L'auteur sollicite le titre de membre résidant. MM. Lefranc et Petit sont chargés de faire un rapport sur cette candidature.

M. Collin, lauréat de la Société, auteur de plusieurs travaux importants, demande le titre de correspondant national. Cette demande est renvoyée à l'examen de MM. Soubeiran et Planchon.

M. Zavianos, professeur à Athènes, envoie un bulletin pharmaceutique écrit en grec, et demande le titre de correspondant étranger ; sa demande sera examinée par MM. Poggiale et Lefort.

La correspondance imprimée comprend :

Étude sur les liquides épanchés dans la plèvre, par M. Méhu.

Sur la ventilation économique des établissements, par M. Coulier.

Le compte rendu des réunions du cercle pharmaceutique du Haut-Rhin.

M. Husson, membre correspondant, adresse une note sur les ferments. Des expériences auxquelles il s'est livré, il croit pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Les germes produisant la fermentation peuvent venir de l'air, comme le prouvent les expériences de M. Pasteur; car si les spores sont rares dans l'atmosphère, l'air transporte de nombreuses cellules végétales et animales;

2° Ils peuvent provenir également des liquides fermentescibles et des corps hémi-organisés de M. Frémy, puisque tous renferment des granulations primaires;

3° Les fermentations ne se produisent jamais ni par genèse spontanée hétérogénique, ni parce que le milieu renferme des corps organisables ou hémi-organisés, mais parce qu'on observe partout des corps organisés.

M. Stan. Martin présente une note sur une matière qui sert

à imiter l'écume de mer, et qui renferme un composé plombique au nombre de ses éléments.

La correspondance imprimée comprend :

Le numéro de mai du Journal de pharmacie et de chimie; l'Écho pharmaceutique belge; les journaux pharmaceutiques de Philadelphie, de Madrid, de Lisbonne; deux numéros du *Pharmaceutical Journal;* l'Art dentaire.

M. Limousin, au nom de M. Ferrand, présente une notice sur la falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine. L'auteur chauffe à l'ébullition dans un tube à essai 3 ou 4^{cc} d'une dissolution alcoolique de potasse au 1/5 avec 10 gouttes de l'essence soupçonnée. S'il y a de la nitrobenzine, le liquide prend une coloration rouge. Si M. Ferrand n'a pas observé la coloration verte signalée par M. Bourgoin, cela tient à ce qu'il opère à chaud et que cette coloration, d'autant plus belle que la proportion d'essence de Mirbane est plus considérable, disparaît aisément pour faire place à une teinte rouge. L'essence d'amandes amères pure, dans les deux procédés, ne donne lieu qu'à une teinte jaune paille.

M. Poggiale présente un échantillon de saucisson composé de farines de légumineuses, de lard et de viande, et adopté provisoirement dans l'armée. On fait bouillir 30 grammes de ce produit dans 500 grammes d'eau, et l'on obtient un bouillon très-savoureux. M. Poggiale pense que cet aliment peut rendre des services sérieux, à la condition de l'employer avec réserve.

M. de Wry lit une note sur les alcaloïdes des quinquinas. Il fait devant la Société une expérience qui prouve que le bitartrate de soude donne avec le sulfate de cinchonidine un précipité presque insoluble dans l'eau. M. Baudrimont demande si ce réactif précipite d'autres alcaloïdes; M. de Wry répond que la quinidine donne également un précipité, mais après quelques heures seulement, tandis que bitartrate de cinchonidine se forme de suite, surtout si l'on agite vivement le mélange.

Sur une remarque de M. Poggiale, M. de Wry fait observer que les quinquinas gris des Indes Anglaises contiennent une proportion notable d'alcaloïdes. M. Poggiale ajoute qu'on a reconnu à la Pharmacie centrale des hôpitaux militaires que

ces quinquinas fournissent une quantité plus grande d'extrait que les meilleurs quinquinas gris du commerce.

M. Adrian, en son nom et au nom de MM. Dubail et Boudet, lit un rapport sur l'essence d'absinthe, qui, comme on sait, ne peut plus être vendue que dans les pharmacies, d'après une décision récente de l'Assemblée nationale. M. le rapporteur fait connaître la composition des diverses liqueurs d'absinthe répandues dans le commerce, ainsi que les procédés à l'aide desquels elles sont ordinairement préparées Ces procédés se réduisent à deux principaux : 1° distillation de l'alcool sur la plante fraîche; 2° simple mélange d'alcool et d'essence d'absinthe.

Ce rapport donne lieu à une discussion à laquelle prennent part plusieurs membres, notamment MM. Boudet, Dubail, Poggiale, Grassi, Petit et Lefranc.

MM. Poggiale et Grassi, tout en reconnaissant l'intérêt que présentent les renseignements fournis par le rapport de M. Adrian, regrettent de n'y trouver aucune indication précise sur la conduite que le pharmacien devra tenir en présence de la nouvelle loi. Deux questions paraissent à M. Grassi rester dans le vague : est-ce l'essence d'absinthe pure, telle que les chimistes la connaissent, qui se trouve désignée comme ne pouvant être désormais vendue que par les pharmaciens? Et si cela est, l'ordonnance du médecin sera-t-elle nécessaire pour la délivrer?

M. Boudet donne connaissance du texte de la loi, duquel il résulte, d'après lui, que c'est en effet l'essence d'absinthe qui doit être l'objet de la nouvelle mesure. Quant à la seconde question, M. Boudet ne pense pas que le rapport ait eu à s'en occuper, et il y a, d'ailleurs, tout lieu de croire qu'elle se trouvera résolue par un règlement d'administration publique analogue à celui qui régit la vente des poisons.

Répondant ensuite à quelques objections présentées sur les avantages de la loi elle-même, M. Boudet fait observer que cette loi est moins faite au point de vue fiscal et pharmaceutique qu'au point de vue hygiénique. Il s'agissait surtout de restreindre la consommation de la liqueur d'absinthe, dont l'abus donne lieu aujourd'hui aux plus déplorables conséquences; et, parmi les moyens qui s'offraient à l'Assemblée, un des plus

certains était d'empêcher la préparation de cette liqueur par simple mélange d'essence et d'alcool.

M. Dubail ajoute que l'essence d'absinthe est actuellement livrée au public sur une grande échelle par le commerce de la droguerie. Cette essence est certainement destinée à la préparation de la liqueur d'absinthe par simple mélange, et il n'est pas douteux qu'elle soit surtout employée par les petits industriels.

En ce qui touche les funestes effets de la liqueur d'absinthe et la cause réelle à laquelle il convient de les rapporter, M. Boudet rappelle la différence qui existe entre les symptômes que produit l'abus de l'alcool et ceux qui résultent de l'abus de la liqueur d'absinthe. Ce n'est donc pas l'alcool contenu dans cette liqueur qui produit les effets désastreux qu'elle détermine : tout au plus pourrait-on les attribuer aux essences étrangères, telles que celles d'anis ou de badiane qui accompagnent souvent l'essence d'absinthe dans les produits de composition très-variée que l'on désigne sous la dénomination commune de *liqueur d'absinthe*.

A cet égard, M. Delpech et M. Adrian rapportent des résultats d'expériences qui ont été présentés récemment à la Société de thérapeutique, et qui mettent en évidence l'action comparée des essences d'anis et d'absinthe sur les animaux. Tandis que la première n'a produit que des effets lents et pour ainsi dire insensibles, la seconde, au contraire, a exercé une action des plus promptes et des plus funestes. Il paraît donc établi que l'essence d'absinthe possède une action physiologique spéciale, particulièrement dangereuse, et différente, d'ailleurs, de celle qui appartient aux autres essences et à l'alcool.

M. Poggiale rappelle les expériences de Marcé sur l'action comparative de l'alcool et de la liqueur d'absinthe; il résulte de ces expériences, contrairement aux affirmations de Dechamps (d'Avallon), que celle-ci exerce sur l'économie une action beaucoup plus énergique et plus dangereuse que l'alcool. Cependant de nouvelles observations semblent d'autant plus nécessaires qu'on donne le nom de *liqueur d'absinthe* à un grand nombre de liqueurs qui ne renferment aucune préparation de cette plante.

En ce qui concerne la loi votée par l'Assemblée nationale, Poggiale pense que, si sa rédaction manque de netteté au



point de vue des termes scientifiques, il est évident que le législateur a voulu interdire la fabrication de la liqueur d'absinthe par simple mélange. Les pharmaciens seuls auront le droit de vendre l'essence et les préparations concentrées d'absinthe sur prescription médicale; mais ces produits étant considérés comme des poisons, il est certain qu'ils ne pourront les délivrer qu'à titre de médicaments, comme toutes les substances vénéneuses. La liqueur d'absinthe ne devra donc plus être préparée que par distillation.

M. Vuaflart lit une note sur l'eau de fleur d'oranger.

Selon M. Roucher, les Arabes préparent cette eau distillée à feu nu, en prenant toutefois de grandes précautions; le liquide, recohobé plusieurs fois, est très-chargé, fort aromatique, et se conserve bien.

M. Petit fait quelques remarques sur le condurango. Le même membre présente un échantillon de pepsine qu'il a reçue de M. Dupuis et qui a été rapportée d'Amérique, où elle est préparée avec des estomacs d'autruche et de condor.

La séance est levée à quatre heures.

M. le docteur Théophile Roussel, membre de l'Assemblée nationale, a adressé la lettre suivante à M. Poggiale, au sujet de l'essence d'absinthe.

Monsieur et très-honoré confrère,

Vous me demandez le sens exact des expressions suivantes employées dans l'article 4 de la loi du 26 mars dernier : « *La préparation concentrée connue sous le nom d'essence d'absinthe.* »

Il ne faut pas donner aux mots *essence d'absinthe* une valeur scientifique et y chercher l'équivalent de l'expression : *essence d'absinthe*, employée dans les formulaires pharmaceutiques. La loi s'est servi de la langue commerciale et industrielle; elle a voulu désigner et proscrire un produit que les fabricants et les liquoristes appellent *essence d'absinthe* et qui a pris, dans ces derniers temps, une importance croissante dans la préparation des absinthes communes consommées principalement par la classe ouvrière et les soldats.

Ce produit, fabriqué dans certains départements de l'Est et du Midi, varie suivant les lieux de provenance.

Dans le Var et les Alpes-Maritimes on prépare l'*essence d'absinthe* par la distillation de la *grande absinthe* seule. Les fabricants des Bouches-du-Rhône opèrent de même avec l'absinthe provenant soit du Doubs et de la Suisse, soit de la Sologne (qualité inférieure). Pour donner la coloration vert foncé on ajoute une infusion de *petite absinthe* et pour les qualités communes on emploie souvent la luzerne et l'ortie.

Dans l'Isère (particulièrement à la côte Saint-André), dans le Tarn et divers pays qui alimentent surtout les fabricants de liqueurs de Lyon, on procède surtout par distillation à l'eau de la grande ou même de la petite absinthe. On admet qu'il faut 50 kilogrammes de plantes pour produire 1 kilogramme d'essence.

Il existe dans le département du Tarn trois propriétaires cultivant 9 hectares de terrain en absinthe, qui distillent eux-mêmes la plante sans mélange d'aucune autre matière première et sans addition d'alcool. Ils obtiennent au moins 100 kilogrammes d'*essence* qu'ils vendent telle qu'elle sort du récipient Florentin à raison de 55 fr. (prix moyen) le kilogramme, aux liquoristes de Montpellier, de Cette, de Paris, etc.

Voilà, Monsieur et très-honoré confrère, les principaux types, employés en France, du produit que les fabricants de liqueurs font entrer dans les mélanges variés qui constituent les absinthes communes. Je suis persuadé que de plus amples détails vous seraient inutiles et je vous en épargne la lecture.

Veuillez agréer, etc. THÉOPHILE ROUSSEL.

M. Vée.—Nous avons le regret d'annoncer la mort de M. Vée, ancien pharmacien, président de la Société de secours mutuels du faubourg Saint-Denis ; il a succombé à une affection cancéreuse qui, depuis longtemps, avait profondément altéré sa santé.

M. Vée a rempli successivement avec dévouement les fonctions de maire du 5e arrondissement, d'inspecteur de l'administration de l'Assistance publique et de chef de la division des

enfants assistés. Il s'est constamment fait remarquer par sa bienfaisance, sa charité et la droiture de son administration.

La Société de pharmacie l'a compté longtemps parmi ses membres les plus actifs et les plus distingués.

TOXICOLOGIE.

Empoisonnement par le nitrate d'argent.

Un étudiant, en touchant un petit ulcère de la langue d'un enfant de quinze mois avec un crayon de nitrate d'argent de trois quarts de pouce de long, qu'il tenait par l'autre extrémité enveloppée de papier, eut la maladresse de le laisser tomber dans la gorge de l'enfant, qui l'avala. Vomissements immédiats de matières alimentaires sans le caustique; du sel, administré en abondance, provoqua d'autres vomissements répétés et des convulsions, puis une selle copieuse. Malgré tout, les accidents toxiques augmentèrent, et l'enfant succomba six heures après.

L'autopsie montra deux ou trois petites taches de caustique dans l'œsophage; 2 onces 1/2 de liquide inodore se trouvèrent dans l'estomac, dont la muqueuse était pâle, à l'exception d'un petit point ecchymosé et une large tache de caustique. Le cardia mesurait un 1/2 pouce de large, et le pylore 1 pouce 1/2. Il était d'un blanc éclatant. Presque toute la surface des valvules conniventes du jéjunum, dans une étendue de 42 pouces, était corrodée et grisâtre, sans qu'un filet d'eau ni l'ongle pussent les enlever. Rien à noter ailleurs. Les matières gastro-intestinales contenaient une grande quantité de chlorure de sodium sans trace de nitrate d'argent, sinon les débris des parties corrodées et du chlorure d'argent.

Devant cet insuccès du sel commun comme antidote, M. Ernest Hart relate un fait semblable où l'enfant empoisonné fut soumis exclusivement à la diète laiteuse et guérit parfaitement. La dose du poison était sans doute moindre, car il est douteux que l'albumine contenue dans le lait puisse mieux que le chlorure de sodium neutraliser le nitrate d'argent.

(*British. med. Journ.*, mai 1871.—*Union médicale.*)

Empoisonnement par la ciguë; par le docteur Wilson,

Un laboureur de 48 ans fit un repas de viande et de racine de panais. qu'il avait fait bouillir. Il avait arraché lui-même ces racines au moyen d'une pioche, la terre étant fortement gelée, et son attention avait été attirée plus spécialement sur l'une d'elles, qu'il avait prise d'abord pour une racine de raifort, mais qu'il avait néanmoins mangée avec tout le reste, lui trouvant une certaine douceur; cette racine avait, dit-il, quatre ou cinq pouces de long, et elle était un peu plus grosse que le pouce; M. Wilson put se convaincre, par quelques échantillons qui lui furent montrés, qu'il s'agissait d'une racine de ciguë.

Le dîner eut lieu à midi et demi; à une heure, le malade se mit au travail à son champ, mais il n'avait pas plutôt commencé qu'il éprouva des vertiges et une sécheresse du gosier; il soupçonna que la racine suspecte qu'il avait mangée pouvait l'avoir empoisonné, et il se hâta de rentrer chez lui. Il fit la route (400 mètres environ) avec beaucoup de peine; ses jambes étaient peu solides, et tout semblait animé autour de lui de mouvements d'avancement et de recul. Il s'affaissa sur une chaise à son arrivée; c'est alors que M. Wilson le vit; il était deux heures.

Les membres inférieurs, à ce moment, sont encore sensibles, mais complétement paralysés. Grande faiblesse dans les bras, avec sentiment d'engourdissement; *facies* coloré et anxieux, le malade dit qu'il va mourir. Peau chaude et sèche. Pouls à 90.

50 centigrammes de sulfate de cuivre qu'on administra provoquent immédiatement des vomissements. Les matières vomies ne sont pas conservées. A quatre heures le malade pouvait se tenir debout et faire quelques pas dans la chambre. Depuis ce moment jusqu'à six heures il y eut émission d'une grande quantité d'urine. Quelques hallucinations, avec sensation de froid de temps à autre.

huit heures, extrémités froides, pupilles dilatées; pouls à
nsation très-vive de sécheresse de la peau et du gosier.

Constipation. Un peu de délire par moment pendant la nuit. Le lendemain on prescrivit de l'huile de ricin; du thé et quelques potages de gruau composèrent le régime, et en deux jours le malade recouvra son état de santé habituelle. (*The Lancet* et *Lyon médical*).

REVUE MÉDICALE.

Vues nouvelles sur la composition chimique du cérumen et son rôle dans certaines maladies de l'oreille, avec des recherches expérimentales sur la physiologie comparée du cérumen; par M. J. E. Pétrequin, de Lyon. (Analyse.)

L'auteur constate avec raison que le cérumen est un de nos produits de sécrétion les moins étudiés, un des moins connus.

Les analyses de Vauquelin et de Berzélius ne concordent pas entre elles, et les médecins qui au point de vue pratique se sont livrés à des recherches sur les meilleurs dissolvants des concrétions formées par cette humeur durcie sont encore moins d'accord. En ce qui concerne ce dernier point, ce qui réussit le mieux, ce sont les injections d'eau tiède, non que l'on puisse gratifier celle-ci du titre de dissolvant complet, elle ne produit cet effet que sur une faible partie du cérumen durci, gonfle le reste, le ramollit, et tend à le désagréger, ou du moins à faire qu'il se divisera sous le moindre effort : aucun autre des liquides essayés, et les expériences de l'auteur à ce sujet ont été nombreuses et variées, ne lui a paru produire le même résultat. Ce n'est pas seulement par l'innocuité de son action sur les tissus vivants que l'eau mérite la préférence sur des agents que la théorie aurait recommandés comme plus actifs, éther, alcool, térébenthine, chloroforme, sulfure de carbone, etc. Non, ces derniers n'opèrent pas la dissolution du cérumen dans des vases inertes mieux que l'eau, associée ou non à l'huile d'olives, d'amandes douces, à la glycérine ; ces dernières substances, innocentes comme l'eau, n'ajoutent pas beaucoup à son efficacité.

Les expériences qui précèdent ont été faites en vue du mé-

decin, parce qu'elles le conduisent à une pratique qu'elles éclairent et rendent rationnelle. Il restait à étudier la composition élémentaire du cérumen, et c'est ce que l'auteur a entrepris avec M. Émile Chevalier, pharmacien-chimiste à Lyon.

Ces expérimentateurs ont trouvé que le cérumen des adultes renferme :

1° Un peu d'eau, soit un dixième ;

2° Un corps gras composé d'oléine et de stéarine ;

3° Un savon de potasse, soluble dans l'alcool et l'eau, insoluble dans l'éther à froid ;

4° Un savon de potasse, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau, formé de deux substances particulières, l'une soluble dans l'alcool seulement et l'autre dans l'eau seulement ;

5° Une matière insoluble dans l'éther, l'alcool et l'eau, sèche, et renfermant de la potasse et des traces de soude ;

M. E. Chevalier formule ainsi l'analyse quantitative pour 1 gramme de cérumen :

Eau	0,100
Matière grasse dissoute par l'éther	0,260
Savon de potasse soluble dans l'alcool	0,380
Savon de potasse soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool	0,140
Matière (organique?) insoluble	0,120
Chaux et soude	traces
	1,000

Le cérumen des vieillards est généralement plus coloré, d'une consistance plus sèche, à cassure comme résineuse.

Les composés qu'on y élimine successivement avec l'éther, l'alcool et l'eau diffèrent beaucoup ; quant à la quantité de ceux des adultes, les proportions en sont changées comme le présente le tableau suivant dressé pour 1 gramme

Eau	0,115
Matière grasse	0,305
Matière soluble dans l'alcool	0,170
Matière soluble dans l'eau	0,240
Matière insoluble	0,170
	1,000

M. Pétrequin conclut de trois expériences nouvelles entre-

prises avec le savon blanc, le savon vert et le fiel de bœuf au point de vue de leur faculté dissolvante du cérumen comparée à celle de l'eau, que celle-ci, en définitive, dissout d'une manière assez complète environ les six dixièmes, soit près des deux tiers en poids du cérumen ; il est bon de noter que ce qui ne se dissout pas est si bien divisé que le mélange est comme émulsionné, ce qui, dans la pratique médicale, correspond à une solution suffisante.

MM. Pétrequin et Chevalier ne se sont pas bornés à l'étude chimique du cérumen chez l'homme. Pour ce qui est de celui-ci, si l'on n'avait pas des analyses rigoureuses, du moins Vauquelin et Berzélius avaient ouvert la voie, mais ils n'ont pu découvrir aucun essai de ce genre en ce qui concerne les animaux. Ils ont choisi un certain nombre de types parmi les mammifères dont l'appareil auditif a le plus d'analogie, dans sa partie essentielle, avec l'appareil humain. C'est ainsi qu'ils ont examiné successivement le cérumen du porc, du veau, du bœuf, de la vache et du mouton, du chien, du cheval, de l'âne et du mulet. Nous pouvons ne pas suivre les auteurs dans les détails très-longs de leurs recherches, eux-mêmes ayant pris soin de donner un résumé et un tableau comparatif qui éclairent suffisamment.

« En définitive, il serait possible de tirer de nombreuses conclusions de ce chapitre de physiologie comparée ; mais elles pourraient n'être pas toutes parfaitement rigoureuses et inattaquables. Nous ne voulons rien accorder à l'hypothèse ; nous sommes fermement résolus à nous en tenir aux faits ; nous désirons avant tout conserver à nos analyses, neuves dans la science, croyons-nous, leur caractère expérimental et non systématique. En conséquence, nous nous bornons aux remarques que l'on va lire.

« Le cérumen paraît, dans la même espèce animale, varier suivant l'âge, comme on est porté à le croire en comparant le veau au bœuf.

« Le sexe semble aussi exercer une certaine influence, quand on confronte la vache avec le bœuf.

« L'état de maladie devra encore engendrer des différences, comme on l'observe chez l'homme ; c'est un point sur lequel il sera bon d'appeler l'attention des écoles vétérinaires.

« Dans l'état même de santé, le cérumen est-il toujours identique chez le même individu? Nous posons cette question en émettant un doute.

« D'une manière générale, nous dirons que tous les mammifères que nous avons examinés ont dans leur cérumen plus de matières grasses que l'homme, sauf le mulet qui en a la même quantité, et le mouton qui en a beaucoup moins. Une différence en sens inverse, et beaucoup plus tranchée, s'observe touchant la matière soluble dans l'alcool : tous en ont beaucoup moins que l'homme ; le veau, la vache, le porc, le mouton et le bœuf sont les plus mal partagés sous ce rapport. Au contraire, pour la matière soluble dans l'eau, tous en ont plus que l'homme, à l'exception du chien; de même à l'égard de la matière insoluble, tous en sont plus chargés que l'homme; la différence est énorme chez le bœuf, le porc et surtout le mouton. J'ai dressé le tableau suivant pour que le lecteur puisse d'un coup d'œil embrasser tous ces caractères :

	Homme.	Porc.	Veau.	Bœuf.	Vache.
Eau.	100	101	060	028	132
Matière grasse.	260	300	447	485	429
— soluble dans l'alcool.	380	051	079	037	067
— soluble dans l'eau.	140	179	221	142	200
— insoluble.	120	369	190	308	172
	Mouton.	Chien.	Cheval.	Mulet.	Ane.
Eau.	103	049	039	174	125
Matière grasse.	150	469	387	261	387
— soluble dans l'alcool.	048	124	092	217	175
— soluble dans l'eau.	194	074	204	217	163
— insoluble.	500	284	278	131	250

« Enfin, si nous en venons à considérer les choses d'un coup d'œil d'ensemble, nous verrons que, dans la série des animaux soumis à notre examen, le cérumen a présenté quatre variétés principales : dans la première, qui paraît la plus nombreuse, car elle comprend le veau, le bœuf, la vache, le mouton et le porc, le cérumen est à base de potasse, comme chez l'homme; dans la seconde, il est à base de chaux, comme l'analyse le révèle chez le genre chien; dans la troisième, il est à base de magnésie, comme le cheval nous en a offert l'exemple; enfin

dans la quatrième, il est à base de magnésie et de chaux, comme nous l'avons constaté chez l'âne et le mulet. »

Des cinq articles qui composent le mémoire de M. Pétrequin (*Gazette médicale*, 1872, nos 3, 4, 7, 8 et 15), deux sont consacrés à l'étude des symptômes produits par la rétention du cérumen et du traitement. Les limites de cet extrait ne nous permettent pas d'en entretenir le lecteur. L'analyse chimique est d'ailleurs la partie vraiment originale de ce consciencieux travail. Ai-je besoin d'ajouter que c'est elle surtout qui a dû trouver place dans ce recueil ? VIGLA.

VARIÉTÉS.

Gisements de phosphates de chaux en Russie; par M. YERMOLOFF (1)

A la suite de diverses explorations, on a découvert en Russie une série de gisements de phosphates de chaux, qui représentent, assure-t-on, plusieurs millions d'hectares de superficie. Un grand nombre d'analyses prouvent que la richesse de ces dépôts varie de 12 à 35 pour 100 d'acide phosphorique.

Ces phosphates se divisent en deux grandes catégories, les phosphates dont la gangue est siliceuse, et les phosphates dont la gangue est calcaire. Les premiers ont la plus grande analogie avec les phosphates des Ardennes, et les seconds avec ceux de Tarn-et-Garonne. On comprend tout l'intérêt qui s'attache à la découverte de ces matières si précieuses pour l'agriculture.

On avait observé depuis longtemps, en Russie, une pierre uniforme et noirâtre qu'on considérait comme un minerai de fer, mais ce n'est qu'en 1858 que M. le professeur Chodnef démontra que cette pierre était composée de phosphates de chaux et de magnésie, de sable, d'argile et d'oxyde de fer. On doit au professeur Engelhardt les notions les plus précises sur le caractère et les conditions géologiques de ces gisements.

---

(1) *Journal d'agriculture pratique.*

Cette pierre se trouve le plus généralement dans les assises du terrain crétacé correspondant à la formation du *grès vert.* Le phosphate apparaît le plus souvent comme couche subordonnée à la craie blanche; d'autres fois on le découvre au-dessous du grès vert, dans une masse de sable verdâtre. Quelquefois on le trouve à la surface même du sol sous la forme de nodules disséminés dans la couche de terre arable.

La zone phosphatée principale s'étend du Dniéper au Volga; elle est immense et il paraît même difficile de se faire une idée approximative des richesses de ce gisement. Nous ne croyons pas exagérer, dit l'auteur de ce mémoire, en affirmant que la Russie centrale repose sur du phosphate de chaux, qu'elle pourrait en paver la moitié de l'Europe.

Les couches de phosphate qui traversent les gouvernements d'Orel, de Koursk, de Charkof et de Veroneje n'ont pas moins de 600 kilomètres de longueur sur une largeur de 100 à 200 kilomètres. Au sud de cette zone, le lit de phosphate descend à une profondeur trop considérable pour en permettre l'exploitation. D'autres gisements plus ou moins abondants ont été découverts dans le terrain crétacé des gouvernements de Moscou, de Nijni-Novgorod, près de Grodno, le long du Dniester, etc.

Le phosphate de chaux se présente le plus souvent sous la forme de nodules ou rognons, pareils à ceux que l'on trouve dans les Ardennes, de grandeur très-différente, noirs, bruns, gris, verdâtres, etc. Quelquefois le phosphate apparaît en blocs massifs presque semblables à de la pierre de taille, mais qui ne sont qu'une agglomération de gros nodules réunis entre eux par une espèce de ciment. Le nombre des couches superposées varie le plus souvent de une à trois.

Le calcul le plus approximatif prouve que les gisements de la zone centrale ne renferment pas moins de 14,000 tonnes à l'hectare, que d'autres pourraient en fournir de 50,000 à 70,000. Ce calcul donne de 15 à 20,000 tonnes de phosphate de chaux par hectare.

M. Yermoloff fait remarquer, en terminant, que malgré la richesse en acide phosphorique des engrais fabriqués en Russie avec les phosphates, malgré la haute importance de ses engrais au point de vue de l'amendement des terres russes, déjà fort

appauvries par une culture épuisante, c'est à peine si l'agriculture de ce pays commence à en profiter. Comme toute innovation, la fumure des terres au moyen d'engrais minéraux est lente à s'établir parmi les populations rurales, accoutumées depuis des siècles à n'employer comme engrais que le fumier de ferme.

Dosage du zinc par la méthode volumétrique; par M. Henninger (1).

Le dosage du zinc par la méthode volumétrique consiste à déterminer la quantité de sulfure de sodium nécessaire pour précipiter à l'état de sulfure tout le zinc contenu dans la liqueur. Pour saisir le moment où le zinc est entièrement précipité, on fait usage de divers sels métalliques qui se colorent en présence d'un excès de sulfure de sodium.

L'auteur a employé dans un grand nombre de dosages un carton assez mince, brillant, couvert d'une couche de carbonate de plomb qui sert quelquefois à la fabrication des cartes de visite. Voici comment il conseille d'opérer. On verse la solution ammoniacale de zinc dans un vase cylindrique; on étend d'eau de manière à former 500 centimètres cubes de liquide, et l'on ajoute ensuite, par centimètres cubes, la solution titrée de sulfure de sodium; on agite avec un tube en verre effilé et l'on touche le papier plombique avec ce même tube en laissant écouler lentement le liquide. On doit tenir la bande de papier dans une position inclinée sur le vase.

Tant qu'il reste du zinc en dissolution le papier blanc ne se colore pas; mais dès que le sulfure de sodium se trouve en léger excès on voit apparaître sur le papier un rond brun clair; on ajoute la liqueur par dixième de centimètre cube de manière à arriver au ton correspondant à un excès d'un centimètre cube de la solution de sulfure de sodium. On retranche alors un centimètre cube du nombre de centimètres cubes employés, pour avoir le volume de sulfure de sodium correspondant au zinc contenu dans la solution.

(1) Note présentée à la Société chimique.

La solution de sulfure de sodium contient par litre 30 grammes de sulfure de sodium cristallisé; 25 centimètres cubes de cette solution correspondent à $0^{gr},2$ de zinc.

Les dosages doivent être faits dans des conditions identiques. Ainsi, l'auteur a toujours opéré sur $0^{gr},5$ de minerai qu'il a dissous dans 15^{cc} d'eau régale. La solution étendue d'eau est additionnée de quelques gouttes de brome et précipitée par 30^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} d'une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque. Dans ces conditions le manganèse est précipité de la dissolution; on filtre et on lave avec de l'eau ammoniacale tiède.

Lorsqu'on analyse une calamine, la silice peut entraîner 1 à 2 pour 100 de zinc; dans ce cas, il faut traiter sur le filtre le mélange de silice et d'oxyde de fer par l'acide chlorhydrique, et précipiter de nouveau la solution filtrée par l'ammoniaque.

Ce procédé est fréquemment employé dans l'industrie du zinc.

Sur la pyruvine; par M. SCHLAGDENHAUFFEN (1).

M. Schlagdenhauffen a obtenu un nouveau glycéride qu'il nomme *pyruvine*, en chauffant vers 200° un mélange de glycérine et d'acide tartrique. On sait que Berzélius et M. Desplats ont préparé quatre combinaisons analogues en chauffant ces deux substances entre 100 et 140°. Ces combinaisons ont été désignées sous les noms d'acides tartroglycérique, ditartroglycérique hydraté et anhydre et tritartroglycérique.

Pour préparer la pyruvine on chauffe modérément parties égales de glycérine et d'acide tartrique, dans un appareil distillatoire, au bain de sable. On augmente graduellement la température pendant trois jours. Il se dégage de l'acide carbonique; le col de la cornue se tapisse de cristaux, et il passe dans le récipient un acide libre et une certaine quantité d'acroléine.

Les cristaux, exprimés entre des feuilles de papier et débarrassés des matières étrangères par des cristallisations répétées

(1) Note présentée à la Société chimique de Paris.

dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, représentent de 5 à 7 pour 100 du poids de l'acide tartrique employé. Mais le rendement peut s'élever à 9 pour 100 en retirant, par les mêmes moyens, de la liqueur acide du récipient les cristaux qu'elle contient.

La formule brute du corps cristallisé est $C^6H^{10}O^6$. Sa formule rationnelle paraît être $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\\C^3H^3O^2\end{matrix}\right\}O^3$; en effet, avec des réactifs convenablement choisis, on peut régénérer la glycérine $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, et l'acide pyruvique $\left.\begin{matrix}C^3H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Ce corps est donc un glycéride. L'auteur lui a donné le nom de *pyruvine* pour rappeler que le radical de l'acide pyruvique, produit pyrogéné de l'acide tartrique, entre dans sa composition moléeulaire.

La pyruvine est sans action sur les papiers réactifs; elle fond à 78°, et par le refroidissement, elle se concrète sous forme de lames brillantes. Elle bout à 242°; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, moins bien soluble dans le sulfure de carbone; aussi ce véhicule est-il employé pour obtenir les plus beaux cristaux.

Le chloroforme est son meilleur dissolvant. 100 parties de chloroforme en dissolvent 80 parties à 20°, et 240 parties à 55°.

L'eau la dissout en la décomposant; il se forme de l'acide pyruvique libre et de la glycérine. La potasse caustique agit comme l'eau et donne naissance à un pyruvate sirupeux et de la glycérine libre.

L'acide nitrique n'agit pas à froid; mais à la température du bain-marie, on observe une oxydation énergique avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'acide oxalique.

La pyruvine n'exerce aucune action sur les dissolutions métalliques.

Sur la conicine artificielle; par M. SCHIFF (1).

Lorsqu'on traite à 100 degrés l'aldéhyde butyrique par l'ammoniaque, on obtient des combinaisons désignées sous le nom de *butyraldines*. Pour avoir la conicine artificielle, on évapore à sec le produit de la réaction, on chauffe le résidu à 130-150 degrés pendant un jour, on distille dans un courant de vapeur d'eau, on chauffe de nouveau le résidu à 200 degrés et l'on distille une seconde fois avec la vapeur d'eau. Les produits distillés sont traités par l'acide chlorhydrique qui se combine avec la conicine. Celle-ci est mise ensuite en liberté au moyen de la potasse, puis distillée dans un courant d'hydrogène. On obtient ainsi deux produits qui distillent, l'un à 166-170 degrés, et l'autre à 205-215 degrés.

La conicine artificielle est incolore, oléagineuse, plus légère que l'eau, a une odeur pénétrante et désagréable comme celle de la ciguë. Elle bout à 168-170 degrés, et, à une densité de 1,893 à 1,899, à 15 degrés. Elle est inactive sur la lumière polarisée; ce qui la distingue de la conicine naturelle. La formule brute de la conicine artificielle est, comme celle de la conicine naturelle, $C^{16}H^{15}Az$. La formule de structure imaginée par l'auteur serait :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 - C^2H^2 - C^2H - C^2H \\ C^2H^3 - C^2H^2 - C^2H^2 - C^2H \end{matrix}\right\} Az,$$

mais elle nous semble entièrement hypothétique.

L'auteur pense que cette base ne renferme pas d'hydrogène de substitution (2). P.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft. Bulletin de la Société chimique.*

(2) M. Wagner, se fondant sur l'action des corps oxydants qui donnent avec la conicine de l'acide butyrique, a admis que cette base est de l'ammoniaque dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de butyrile C^8H^7. Suivant ce chimiste, la formule suivante représenterait sa constitution :

$$C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^8H^7 \\ C^8H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

D'après MM. Planta et Kékulé, l'action de l'iodure d'éthyle sur la conicine

Matière colorante des pucerons.

D'après M. H. C. Sorby la matière colorante noire des *aphis* contient une substance qui se désoxyde et se réoxyde aisément au contact de l'air et à laquelle il a donné le nom d'*aphidéine*. On l'obtient facilement en faisant bouillir dans une petite quantité d'eau les pucerons rouges de l'écorce des pommiers : on filtre et on obtient un liquide rouge clair, qui se fonce par les alcalis et devient jaune par l'action des acides; ce caractère le rapproche du principe de la cochenille, mais il en diffère par sa facile désoxydation et par ses caractères spectroscopiques (absence des petites bandes foncées); à l'air, la couleur devient rapidement plus rouge, et si on ajoute une matière désoxydante, telle que du sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, la décoloration ne persiste pas. Cette réaction ne se manifeste pas quand la solution est acide, et ne se fait qu'en partie quand le liquide est neutre. Tout porte à penser que l'*aphidéine*, comme la *chlorocruorine* et l'*hœmoglobine* de Laukester, sert à porter l'oxygène faiblement combiné de l'organe respiratoire aux autres organes.

L'*aphidéine* est soluble dans l'eau, mais insoluble dans le sulfure de carbone, ce qui la distingue des matières colorantes

---

permet de reconnaître le nombre d'équivalents d'hydrogène restés libres dans cette ammoniaque composée. En effet, lorsqu'on chauffe au bain-marie et en vases clos la conicine du commerce, on obtient le plus souvent deux composés, l'iodure d'éthyl-conicine, qui est liquide, et l'iodure d'éthyl-méthyl-conicine, qui est cristallisé.

La méthyl-conicine, $C^{16}H^{14}(C^2H^3)Az$, est un alcaloïde liquide, volatil, incolore, plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide, que MM. Planta et Kékulé ont trouvé dans diverses variétés de conicine du commerce.

Le radical de la conicine serait formé, suivant ces chimistes, par le carbure d'hydrogène diatomique $(C^{16}H^{14})''$ ou *conylène*, isolé par M. Wertheim, et la composition de la conicine serait alors représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{14} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Dans l'état actuel de la science, il ne paraît pas possible d'admettre l'une ou l'autre de ces formules. P.

des corps gras. Exposée à l'air, elle se transforme successivement en trois autres substances, d'apparence cireuse et graisseuse, solubles dans le sulfure de carbone et insolubles dans l'eau, et remarquables par leur fluorescence. Deux de ces substances sont jaunes : leur spectre offre des bandes d'absorption bien marquées; l'une a reçu le nom d'*aphidilutéine*, l'autre celui d'*aphidilutéoline*. Le produit final, de couleur rouge, a reçu le nom d'*aphidirhodéine*; son spectre offre cinq belles bandes d'absorption, une belle bande orange brillante très-petite. M. Sorby pense que la production si rapide de ces substances par l'action de l'air sur l'*aphidéine* a quelque rapport avec la formation de la graisse ou de la cire. (*The medical Press and Circular*, 18 oct. 1871; *Quarterly Journal of microscopical science*, t. XI, p. 352.) L. S.

Arrêté relatif à l'enseignement de l'hygiène dans les lycées.

Le ministre de l'instruction publique, des cultes et des beaux-arts,

Vu le programme de leçons élémentaires d'hygiène dans les lycées, proposé par l'Académie de médecine, arrête :

Art. 1er. — Les élèves des classes de philosophie et de mathématiques spéciales des lycées sont tenus de suivre des leçons élémentaires d'hygiène.

Art. 2. — Cet enseignement, donné autant que possible par le médecin du lycée, est divisé en six leçons, conformément au programme ci-après :

Première leçon. — De l'hygiène, son but, ses moyens. — Des agents atmosphériques au point de vue de leur influence sur la santé (air, lumière, chaleur, électricité, sécheresse, humidité, vents). — Altérations principales de l'air (climats, endémies, épidémies).

Deuxième leçon. — Des habitations (sol, exposition, ventilation, chauffage, éclairage, propreté). — Causes d'insalubrité. — Vêtements : Modifications selon les âges, les saisons, les climats, le temps. — Soins du corps : Cosmétiques, bains de propreté en général.

Troisième leçon. — Aliments : Nature et qualités des divers aliments, leur appropriation aux âges, aux tempéraments, aux professions, aux climats; conditions d'une bonne digestion. — Conserves alimentaires; altération et falsification des aliments; régime alimentaire.

Quatrième leçon. — Boissons : Eaux potables et leurs caractères, leurs altérations, moyens de les prévenir et de les corriger. Conservation des eaux potables. — Boissons fermentées : Vin, cidre, bière, spiritueux, liqueurs, café et thé.

Cinquième leçon. — Hygiène des sens : Veille et sommeil, travaux intellectuels et manuels.

Sixième leçon. — Exercice et repos; gymnastique. Exercices spéciaux : natation, équitation, escrime, danse.

Fait à Paris, le 6 mai 1872.

Jules SIMON.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Réaction de l'ammoniaque; par M. LEX (1). — La réaction suivante permet de reconnaître la présence de traces extrêmement faibles d'ammoniaque; elle ne le cède en rien comme sensibilité à celle indiquée par M. Nesler.

Si on ajoute à la liqueur dans laquelle on veut déceler l'ammoniaque d'abord un peu de phénol puis une solution de chlorure de chaux, le mélange prend bientôt une coloration verte qui devient visible au bout de peu de temps, lors même que l'ammoniaque ne se trouve qu'en quantité infiniment petite dans le mélange.

Sur les principes chimiques du hanneton (*melolontha vulgaris*); par M. Ph. SCHREINER (2) — Sous ce titre singulier

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 809.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 252.

l'auteur publie un travail dont l'idée lui a été inspirée, dit-il, par l'abondance de matière première que lui fournit le mois de mai 1870. Entre autres substances déjà signalées dans l'organisme animal, un principe nouveau azoté et sulfuré a pu être isolé.

Un extrait aqueux ayant été préparé à froid avec les hannetons pilés au mortier, on a fait bouillir le liquide pour coaguler l'albumine. La solution, filtrée, précipitée par l'acétate de plomb, filtrée de nouveau, débarrassée de l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique et évaporée, a laissé cristalliser des urates. Par une nouvelle évaporation, on a vu se produire des cristaux de leucine mélangés d'aiguilles d'une autre substance. Ces cristaux, traités par l'alcool à 80 cent. puis à 70 cent., furent débarrassés de la leucine, et l'on obtint des aiguilles d'une substance nouvelle, *la mélolonthine.*

On purifie ce corps par cristallisation dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. Il constitue alors des petits prismes incolores, très-réfringents, facilement pulvérisables, difficilement solubles dans l'eau froide, très-solubles à chaud, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther, neutres aux réactifs colorés. Chauffé avec une solution alcaline d'oxyde de plomb, il donne, comme la cystine, du sulfure de plomb. L'auteur représente sa composition par la formule $C^{10}H^{12}Az^2S^2O^6$. C'est, après la cystine et la taurine, le troisième composé organique naturel renfermant le soufre et l'azote au nombre de ses éléments. D'ailleurs l'auteur n'a obtenu que $1^{gr},56$ de ce composé avec 30 kilogrammes de hannetons et n'a pu pousser plus loin cette étude.

En même temps que des urates, de la leucine, et de la mélolonthine, l'extrait renferme encore de la sarcine, de la xanthine et de l'oxalate de chaux.

Dosage de l'acide phosphorique en présence du fer et de l'alumine; par M. A. ADRIAANZZ (1). — L'auteur propose de modifier la méthode de dosage de l'acide phosphorique à

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 473.

l'état de phosphate de bismuth due à M. Chancel. On sait que ce procédé ne peut être employé en présence des persels de fer, de l'alumine et des acides chlorhydrique et sulfurique. Ces deux derniers acides peuvent, il est vrai, être facilement éliminés par les nitrates d'argent et de baryte, mais la présence des deux oxydes métalliques est plus difficile à éviter.

Voici la modification proposée. La solution chlorhydrique de la matière à analyser qui peut contenir sans inconvénient jusqu'à 50 fois plus d'alumine que d'acide phosphorique est additionnée d'hyposulfite de soude qui transforme en protosel tout le persel de fer présent dans la liqueur, puis de nitrate de bismuth : après avoir maintenu trois ou quatre heures au bain-marie et laissé déposer un jour, tout l'acide phosphorique se trouve précipité. On recueille le précipité qui retient de l'alumine, du chlore et de l'acide sulfurique, et après l'avoir lavé, on le dissout dans l'acide azotique, on précipite les acides chlorhydrique et sulfurique par les nitrates d'argent et de baryte, puis, après filtration, l'acide phosphorique par l'azotate de bismuth. Le phosphate de bismuth recueilli et lavé est alors dissous dans l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en présence du citrate d'ammoniaque.

Quand les liqueurs renferment une quantité d'alumine plus grande que celle indiquée, on abaisse sa proportion par rapport à l'acide phosphorique en ajoutant un poids déterminé d'un phosphate alcalin pur. Si le fer existe en trop forte quantité, alors même qu'on l'a ramené à l'état de protoxyde, le phosphate de bismuth en est souillé : il est nécessaire de précipiter ce corps une seconde fois après l'avoir dissous dans l'acide.

Réactions sensibles de la strychnine; par M. WENZELL (1). — L'auteur a comparé entre elles au point de vue de leur sensibilité les diverses réactions connues pour rechercher et caractériser la strychnine. Celle qui donne, suivant lui, les meilleurs résultats est la belle coloration bleue que l'on obtient

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 226.

en ajoutant, ainsi que l'ont indiqué MM. Marchand et Otto, un oxydant, de l'oxyde puce de plomb ou mieux du bichromate de potasse en poudre, à une solution de strychnine dans l'acide sulfurique concentré : avec le bichromate de potasse on peut ainsi reconnaître la présence d'un cent-millième de strychnine. On exagère encore la sensibilité en employant comme oxydant le permanganate de potasse ; avec une solution de 1 partie de ce sel dans 200 parties d'acide sulfurique, on peut déceler la présence de la strychnine dans une liqueur neuf fois plus étendué.

Sur l'alcool hexylique de l'essence d'Heracleum; par MM. TH. ZINCKE et A. FRANCHIMONT (1). Dans un travail précédent (voir ce recueil, t. IX, p. 396) M. Zincke a fait voir que l'essence d'Heracleum L. renferme l'éther acétique d'un alcool octylique que l'auteur considérait comme l'alcool octylique normal, véritable homologue de l'alcool ordinaire, et différent de celui découvert par M. Bouis, lequel serait un alcool secondaire, d'après des recherches récentes.

MM. Franchimont et Zincke ont étudié l'essence de l'Heracleum giganteum, L., qu'ils pouvaient se procurer en plus grande abondance, et dont la composition est très-voisine de la précédente. Elle bout entre 200 et 210 degrés en fournissant constamment des liquides de même composition $C^{20}H^{20}O^{4}$, et par conséquent formés de plusieurs isomères. Les premières parties, jusqu'à 206 degrés, saponifiées par la potasse alcoolique, fournirent deux alcools différents, un alcool hexylique $C^{12}H^{14}O^{2}$ bouillant entre 150 et 154 degrés, et un alcool octylique $C^{16}H^{18}O^{2}$ bouillant entre 187 et 192 degrés.

L'alcool hexylique, dont l'éther constituant partiellement l'essence en question est l'éther butyrique, puisque son analyse conduit à la formule $C^{20}H^{20}O^{4}$, est identique avec l'alcool hexylique primaire. Les auteurs ont vérifié ce fait en préparant plusieurs de ses éthers dont ils décrivent les propriétés. Il est différent de celui obtenu par MM. Pelouze et Cahours au moyen de l'hydrure d'hexyle des pétroles d'Amérique, ainsi que

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 822.

de celui préparé par M. Rossi, en réduisant l'acide caproïque $C^{12}H^{12}O^{4}$ que fournit l'éther amyl-cyanhydrique par l'action des alcalis.

L'alcool octylique existe dans l'essence d'H. giganteum comme dans celle d'H. spondilium, à l'état d'éther acétique $C^{20}H^{20}O^{4}$. Les auteurs confirment à son égard la première publication de M. Zincke.

Sur l'acide nonylique dérivé de l'alcool octylique de l'essence d'Héracléum; par MM. A. Franchimont et Zincke (1). — Tous les éthers cyanhydriques des alcools homologues de l'alcool ordinaire se transforment en acides gras correspondants à l'alcool immédiatement supérieur quand on les traite par les alcalis :

$$C^4H^5.C^2Az + KO.HO + H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^5KO^4;$$

autrement dit, ces éthers cyanhydriques sont identiques avec les nitriles des acides gras renfermant deux équivalents de carbone en plus. Les auteurs ont mis à profit ce fait général bien connu pour transformer l'alcool octylique dont il a été question dans la note précédente en acide nonylique $C^{18}H^{18}O^{4}$. Ils ont préparé l'éther cyanhydrique de l'alcool octylique, puis l'ont traité par la potasse :

$$\underset{\text{Ether octyl-cyanhydrique.}}{C^{16}H^{17}.C^2Az} + KO.HO + H^2O^2 = AzH^3 + \underset{\text{Nonylate de potasse.}}{C^{18}H^{17}KO^4}.$$

L'acide nonylique du nonylate de potasse ainsi préparé est un liquide oléagineux peu odorant, cristallisable vers 10 degrés, fusible vers 12 degrés, entrant en ébullition à 253 degrés et plus léger que l'eau (0,9065).

Les auteurs décrivent un certain nombre de ses éthers et de ses sels.

Nouvelle synthèse de l'acide formobenzoylique, par M. O. Mueller (2). — M. Cannizzaro a réalisé la synthèse de

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 19.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 980.

l'acide formobenzoylique par l'action réciproque de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide chlorhydrique dilué :

$$\underset{\text{Ald. benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Ac. cyanhydrique.}}{C^2AzH} + 2H^2O^2 + HCl = AzH^4Cl + \underset{\text{Ac. formobenzoylique.}}{C^{16}H^8O^6}.$$

L'auteur reproche à cette méthode d'être d'une réalisation difficile, les réactifs ne se mélangeant que très-imparfaitement, et de donner un faible rendement. Il propose la suivante.

Il prépare d'abord le nitrile de l'acide formobenzoylique par l'action du cyanure de potassium sur la combinaison cristallisée que donne très-facilement l'aldéhyde benzoïque avec le bisulfite de soude : il maintient à l'ébullition la solution alcoolique de ces deux composés, un mélange de sels insolubles se sépare (sulfites et carbonates de potasse et de soude), et la solution alcoolique filtrée et évaporée fournit une liqueur brune renfermant le cyanhydrate d'aldéhyde benzoïque ou nitrile formobenzoylique $C^{14}H^6O^2,C^2AzH{=}C^{16}H^7AzO^2$. Ce liquide, traité par l'acide chlorhydrique sans purification préalable, puis saturé par la baryte et évaporé, laisse déposer un sel qu'on purifie par des lavages à l'alcool éthéré, et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique : l'éther enlève au mélange de l'acide formobenzoylique pur. L'azote a donc été enlevé du nitrile à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, de telle sorte qu'en résumé cette réaction se rapproche beaucoup de celle de M. Cannizzaro, dont elle permet de comprendre plus nettement le mécanisme.

Sur le chloral; par MM. V. Meyer et L. Dulk (1). — **Recherches sur le chloral**; par M. C. Bischoff (2). — **Sur le cyanhydrate de chloral et l'acide trichlorolactique**; par MM. C. Bischoff et A. Pinner (3). — D'après MM. Meyer et Dulk, le chlorure d'acétyle réagit dès la tem-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 963.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 86.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 113.

pérature ordinaire sur l'alcoolate de chloral et l'action se termine rapidement vers 100 degrés ; on observe un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, et il se forme de l'alcoolate de chloral acétylé $C^4HCl^3O^2,C^4H^4(C^4H^3O^2)O^2$. Pour isoler ce produit on verse dans l'eau la masse obtenue, puis après lavage on sèche sur le chlorure de calcium le liquide insoluble qui se sépare, et l'on distille. Cette combinaison constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 198 degrés, plus dense que l'eau (1,327 à 11 degrés), très-stable.

Les mêmes auteurs ont obtenu un autre composé qui, par sa constitution, se rapproche du précédent, et qui peut être envisagé comme de l'hydrate de chloral diacétylé, c'est-à-dire comme de l'hydrate de chloral $C^4HCl^3O^2,H^2O^2$ dans lequel les 2H de l'eau sont remplacés par deux groupes acétyle, $C^4HCl^3O^2$, $(C^4H^3O^2)^2O^2$. Ils le préparent en chauffant à 150 degrés en vase clos une molécule de chloral anhydre avec deux molécules d'acide acétique anhydre. Le produit constitue une huile incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 222 degrés, plus dense que l'eau (1,422 à 11 degrés), donnant du chloroforme par l'action de la potasse.

L'acide acétique cristallisable produit une autre combinaison : lorsqu'on le mélange avec du chloral, la masse s'échauffe et dépose, après évaporation lente, des cristaux très-nets. Enfin le chloral se combine aussi avec les alcalis : avec la triméthylammine il donne des cristaux blancs fusibles à 48 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther.

Il y a une vingtaine d'années, MM. Liebig et Wœhler, en dirigeant dans de l'aldéhyde refroidi à 0 degré un courant d'acide cyanique, ont obtenu un mélange assez complexe dans lequel existait un composé qu'ils ont isolé et décrit sous le nom d'acide trigénique

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Ac. cyanique.}}{3C^2AzHO^2} = \underset{\text{Ac. trigénique.}}{C^8H^7Az^3O^4} + C^2O^4.$$

M. Bischoff a cherché à appliquer cette réaction au chloral dans le but d'obtenir l'acide trigénique trichloré, mais il est parvenu à un résultat différent. Le chloral anhydre se combine à l'acide cyanique en donnant une masse blanche lorsqu'il n'y a pas eu de dégagement gazeux, et une matière d'aspect vi-

treux lorsqu'au contraire des gaz se sont séparés; d'ailleurs l'apparence du produit est seule modifiée. La masse traitée à l'ébullition par l'acide chlorhydrique dégage de l'acide carbonique et dépose une matière blanche insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther, d'où on l'obtient cristallisée. L'auteur représente la composition de ce corps et sa formation par la formule suivante :

$$\underset{\text{Chloral.}}{2C^4HCl^3O^2} + \underset{\text{Ac. cyanique.}}{C^2AzHO^2} = C^{10}H^3Cl^2AzO^6.$$

Il le considère comme constitué par deux molécules de chloral soudées par une molécule d'acide cyanique. A une tempépature élevée, vers 200 degrés, ce composé se détruit et reproduit ses générateurs. D'ailleurs la réaction, en vertu de la quelle il se forme, semble être assez complexe et donner naissance à des produits assez nombreux.

En collaboration avec M. A. Pinner, le même chimiste a répété une expérience de M. Stædeler assez intéressante : en faisant agir en même temps de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur du chloral, on avait observé la formation d'un acide sirupeux analogue à l'acide lactique. D'après les nouvelles recherches, on arriverait ainsi à l'acide trichlorolactique. En effet le chloral traité par l'acide cyanhydrique aqueux à la température de l'ébullition se combine lentement avec lui, et la liqueur, évaporée au bain-marie, puis séchée dans le vide, fournit une masse cristalline soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, laquelle n'est autre chose que le cyanhydrate de chloral $C^4HCl^3O^2,C^2AzH$. Ce dernier, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, se dédouble, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et une matière sirupeuse qui, reprise par l'éther, se dépose par évaporation du véhicule en petits cristaux prismatiques d'acide trichlorolactique :

$$C^4HCl^3O^2.C^2AzH + HCl + 2H^2O^2 = AzH^4Cl + \underset{\text{Ac. lactique trichloré.}}{C^6H^3Cl^3O^6}.$$

D'ailleurs toutes ces réactions sont calquées sur celles de M. J. Wislicenus sur l'aldéhyde

---

Recherches sur le tungstène; par M. E. Roscoe (1). — Ce

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 61.

travail a eu pour but de résoudre certaines questions relatives au poids atomique du tungstène et de fixer les formules de plusieurs de ses combinaisons.

Pour obtenir le métal pur, M. Roscoe a préparé d'abord du tungstate d'ammoniaque qu'il a purifié par un grand nombre de cristallisations, puis il en a extrait de l'acide tungstique pur qu'il a réduit à l'état métallique.

L'auteur a obtenu l'hexachlorure de tungstène WCl^6 en chauffant le tungstène dans un courant de chlore sec : dans ces conditions, le métal prend feu, des cristaux violets se forment d'abord, puis se changent en un liquide rouge foncé solidifiable par refroidissement. On purifie ce dernier par distillation dans du chlore. L'hexachlorure de tungstène est soluble dans le sulfure de carbone, d'où il cristallise en tables hexagonales fusibles à 275 degrés ; il entre en ébullition vers 346 degrés. Soumis au-dessus de son point de fusion à l'action d'un courant d'hydrogène, il se transforme en pentachlorure WCl^5, composé cristallisé en belles aiguilles noires, brillantes et très-hygroscopiques.

Le tétrachlorure de tungstène WCl^4 reste comme résidu dans la distillation de l'hexachlorure pur ou mélangé de pentachlorure. C'est une poussière cristalline grise et hygroscopique, qu'une chaleur suffisante dédouble en pentachlorure et en dichlorure. Ce dernier WCl^2 est une poudre amorphe. L'auteur n'a pu obtenir le mono et le trichlorure.

Quelques doutes avaient été émis sur l'existence des oxychlorures WO^2Cl^4 et WO^4Cl^2. M. Roscoe a obtenu le premier en soumettant l'oxyde de tungstène à l'action des vapeurs d'hexachlorure mélangées de chlore. Ce corps constitue de belles aiguilles rouges fusibles à 217°, il bout à 227° et s'altère à l'air. Le second WO^4Cl^2 prend naissance dans l'action du chlore sur l'oxyde brun de tungstène.

L'auteur a étudié également les bromures et oxybromures ; enfin, il a obtenu un diiodure WI^2.

La plupart des densités de vapeur des combinaisons précédentes ont été mesurées. On peut donc admettre comme exact le chiffre 184 auquel ont conduit les présentes recherches pour le poids atomique du tungstène.

Formation de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone et des éthylates alcalins; par M. E. HAGEMANN (1). — Par l'action de l'oxyde de carbone sur les hydrates alcalins, M. Berthelot a réalisé la synthèse de l'acide formique. L'auteur a cherché à produire des homologues de l'acide formique en remplaçant les hydrates alcalins par les alcoolates.

En faisant passer de l'oxyde de carbone sec dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium ou de potassium maintenue à la température du bain-marie, on constate, après vingt-quatre heures, la présence dans le produit de traces assez faibles d'acide propionique. En vase clos, l'oxyde de carbone est rapidement absorbé à 100 degrés par l'éthylate de sodium et surtout par celui de potassium, avec production d'acide propionique. La présence de l'eau détermine la formation de l'acide formique, formation qui précède toujours celle de l'acide propionique.

Caractères des taches de sang; par MM. W. GUNNING et J. VAN GEUNS (2). — Lorsqu'on traite les taches de sang par une solution d'iodure de potassium, on obtient un liquide coloré qui fournit au spectroscope les raies d'absorption caractéristiques de la matière colorante du sang. Si l'on additionne ce liquide d'acétate de zinc, cette matière se précipite en entier sous forme de flocons, tandis que la solution devient incolore. Le précipité lavé par décantation permet de produire très-facilement le beau composé connu sous le nom de cristaux du sang: il suffit de l'étaler sur une lame de verre, de l'y laisser sécher, puis d'ajouter une goutte d'acide acétique, de mettre au-dessus un couvre-objet, et de laisser en repos quelque temps, après avoir légèrement chauffé. L'examen au microscope permet alors de constater la production des cristaux d'hémine.

JUNGFLEISCH.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 877.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 508.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

1065 — Paris. — Imprimerie GOSSET et Cie, rue Racine, 26.

Recherches sur le rôle des matières organiques du sol dans les phénomènes de la nutrition des végétaux; par M. L. GRANDEAU.

Le point de départ de mes recherches est un travail d'ensemble sur les terres noires de Russie dont la fécondité est connue de tous. Ayant eu à ma disposition des échantillons volumineux provenant d'une coupe verticale de 3 mètres, pratiquée sur mes indications, à Uladowka (Podolie), par un habile agriculteur, M. N. Galland, j'ai pu faire une étude complète d'un sol n'ayant jamais reçu de fumure d'aucun genre, assolé triennalement et produisant depuis longues années : 18 hectolitres de blé, 22 hectolitres d'avoine et 30,000 kilogrammes de betterave à l'hectare.

La composition chimique de cette terre, déterminée par les méthodes ordinaires, ne rend pas compte de sa fertilité persistante; c'est en en recherchant la cause que j'ai été conduit aux résultats qui font l'objet de ce mémoire. La terre noire doit sa couleur et probablement sa fertilité à une combinaison particulière de matières organiques avec la silice, l'acide phosphorique, le fer, la chaux et la magnésie, que j'ai isolée et dont je vais faire connaître les principales propriétés. Unie dans le sol, selon toute probabilité, aux bases terreuses, cette substance complexe n'est enlevée à la terre dans son état naturel ni par l'eau ni par les solutions acides ou alcalines. Il faut préalablement détruire la combinaison calcaire dans laquelle elle est engagée. On peut procéder de la manière suivante : on met la terre en contact avec une solution acide faible, on lave par déplacement pour enlever l'excès d'acide, on humecte la masse avec de l'ammoniaque et l'on épuise le sol par des lavages réitérés à l'eau ammoniacale. La matière noire se dissout, le sol se décolore complétement, en même temps qu'il subit dans ses propriétés physiques et chimiques d'importantes modifications. La solution brun foncé ainsi obtenue, traitée par les réactifs ordinaires de PhO^5, F^2O^3, MgO, CaO, SiO^3, ne décèle la présence d'aucun de ces corps, fait en accord avec

celui qu'a observé Th. de Saussure dans ses recherches classiques sur le terrain.

Évaporée à sec, elle donne un résidu noir brillant, cassant, soluble dans les alcalis. Calciné, ce charbon laisse un résidu rouge colcotar, dont la coloration et le poids varient avec la nature du sol d'où il provient. Ce charbon, suivant les cas, m'a donné de 2 à 60 pour 100 de son poids de cendres. Traité par l'acide azotique, ce résidu se dissout partiellement; la partie soluble est formée de phosphates de fer, de manganèse, de chaux, de magnésie et de potasse; la partie insoluble dans AzO^5 est complétement attaquée par SO^3, HO; elle consiste en silicate de fer contenant un peu de silicate de chaux. Je crois devoir rappeler ici le rôle important que M. P. Thénard a été conduit, en 1858, d'après ses expériences, à assigner aux silicates comme dissolvants des phosphates dans le sol.

Comme on le voit, dans certaines conditions, l'ammoniaque dissout dans le sol les phosphates de fer et de chaux, la magnésie et la silice à un état de combinaison que la chimie est jusqu'ici impuissante à reproduire.

La terre noire que j'ai analysée contient, pour 100 grammes de terre, 0gr20 de PhO^5, dont 0gr16, c'est-à-dire 80 pour 100, sont à cet état qui le rend facilement assimilable par les végétaux, comme on le verra plus loin. La terre de Russie donne par kilogramme 42 grammes de cette matière noire laissant par calcination 21 grammes de cendres.

Les analyses de différents sols consignées dans mon travail et rapprochées des rendements agricoles de ces sols montrent qu'il y a eu rapport étroit entre la fertilité d'une terre et sa richesse en matières solubles dans l'ammoniaque (notamment PhO^5 à cet état particulier).

A l'aide de quelles réactions, sous quelle influence la matière organique combinée dans le sol aux bases terreuses est-elle, dans la nature, mise à la disposition des racines des végétaux? Comment devient-elle soluble? Les faits suivants me semblent offrir une réponse satisfaisante à ces questions. J'ai d'abord constaté que l'intervention d'un acide énergique, tel que l'acide chlorhydrique, n'est pas nécessaire; une solution d'acide oxalique même étendue suffit pour mettre en liberté,

dans la terre de Russie, la matière soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on traite la terre noire par l'acide oxalique, puis par l'eau, et enfin par l'ammoniaque, on obtient la solution brune contenant PhO^5, Fe^2O^3, CaO, MgO, SiO^3, comme par l'acide chlorhydrique. L'acide oxalique qui s'empare de l'élément calcaire du sol est impuissant à précipiter la chaux engagée dans la combinaison organique.

Après avoir essayé sans succès décisif de substituer le gaz acide carbonique libre à l'acide oxalique, j'ai complétement réussi avec l'acide carbonique combiné à une base alcaline, avec le carbonate d'ammoniaque notamment. Une solution étendue de ce sel, traversant lentement une couche de terre noire, joue successivement le rôle d'acide et le rôle de base vis-à-vis de la matière noire en question. Au début de l'expérience, le carbonate est décomposé, son acide carbonique fixe la chaux, qui rend la matière noire du sol insoluble; l'ammoniaque devenue libre dissout la substance noire isolée de la chaux, le sol se décolore, la solution brun foncé, évaporée à sec et calcinée, donne un résidu rouge (PhO^5, Fe^2O^3, CaO, MgO, SiO^3) tout à fait analogue à celui que j'ai décrit plus haut. Il y a lieu de penser, d'après cela, que le carbonate d'ammoniaque doit être le véritable agent naturel de la dissolution dans le sol du fer, de l'acide phosphorique, de la silice, de la chaux et de la magnésie qui s'y trouvent à l'état particulier qui fait l'objet de cette étude. Si j'ajoute que le fumier de ferme, traité comme la terre, donne des solutions de tous points comparables à la solution ammoniacale de la terre noire, j'aurai indiqué les résultats principaux de mes recherches analytiques.

Reste à examiner comment cette solution de phosphates, de silice, de chaux, etc., se comporte dans la nutrition des végétaux, et l'influence qu'exerce leur présence ou leur absence dans des sols d'autre part identiques. J'ai entrepris à ce sujet des expériences directes dont j'aurai l'honneur de communiquer les résultats à l'Académie dès qu'elles seront terminées. Je me bornerai aujourd'hui à faire connaître comment se comporte la solution noire extraite du sol dans un dialyseur. Dans le vase intérieur, j'ai placé une solution de matière noire donnant par la calcination 53 pour 100 du résidu minéral (rapporté

au poids de la matière noire desséchée). Après trente-six heures, le liquide extérieur (eau distillée), qui était resté complétement incolore, a été évaporé et le résidu analysé; ce dernier, qui ne contenait pas de matière charbonneuse, était formé de phosphates de fer, de manganèse, de chaux, de magnésie, en un mot des matières de la solution noire du sol, moins les substances organiques. Le liquide du vase intérieur a été évaporé, le résidu charbonneux calciné n'a donné que 8 pour 100 de cendres; 85 pour 100 du poids primitif des éléments minéraux avaient donc traversé la membrane. Il me paraît résulter de là : 1° que les éléments minéraux en question (PhO^5, Fe^2O^3, CaO, MgO, etc.) sont à un état directement assimilable pour les végétaux, ou tout au moins qu'ils peuvent être absorbés par leurs racines; 2° que la matière organique de l'humus n'est point absorbée et reste dans le sol.

Il résulte de l'ensemble des faits consignés dans mon mémoire : 1° que les sols fertiles renferment les éléments nutritifs minéraux sous la forme que nous offre le fumier de ferme et notamment le purin; 2° que la fertilité d'un sol est étroitement liée à la richesse en éléments minéraux de la matière organique soluble dans l'ammoniaque qu'il renferme; 3° que les substances organiques sont dans la nature le véhicule des aliments minéraux, qu'elles les extrayent du sol pour les présenter sous une forme immédiatement assimilable aux racines des végétaux.

Méthode générale pour l'analyse organique immédiate; par M. Fleury, professeur agrégé de chimie au Val-de-Grâce, docteur ès sciences (1).

(Suite.)

Section II. — *Examen de la couche moyenne* B.

§ 1. — Cette couche, à laquelle on ajoute les eaux de lavage de la supérieure, est séparée du dépôt solide qu'elle recouvre, par décantation. Le dépôt lui-même est lavé à plusieurs re-

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, p. 10.

prises avec de petites quantités d'eau, ce qui, si la masse est visqueuse, se fait toujours en chauffant, puis décantant sans attendre le refroidissement. On évapore tous ces liquides jusqu'au poids de 100 grammes, puis on verse dans un vase conique et l'on abandonne au repos. Au bout de quelques jours, il peut s'être formé un léger dépôt résineux ou autre qu'on séparera par le filtre.

On étudie la liqueur d'après les caractères extérieurs, couleur, odeur, saveur et réaction; puis on en concentre fortement une petite quantité sur un verre de montre, et l'on abandonne dans un endroit frais. Si après un ou deux jours il s'est formé quelques cristaux, on concentre également tout le reste du liquide, on refroidit, on recueille les cristaux sur un filtre, on les lave avec très-peu d'eau et on les dessèche entre des doubles de papier joseph. On redissout ensuite cette substance dans l'eau chaude, et on la laisse se déposer à nouveau dans le but de la purifier. On cherche si ces cristaux renferment de l'azote en les chauffant avec du sodium; supposons que le corps soit azoté.

§ 2. — C'est presque toujours un alcaloïde libre ou combiné; malgré la réaction acide primitive, certains alcaloïdes faibles (caféine) peuvent se déposer en liberté. On étudie ses propriétés physiques et sa manière d'être à l'égard des réactifs généraux des alcaloïdes, ainsi que des acides sulfurique et chlorhydrique.

Si l'alcaloïde est à l'état de sel, on le précipite par une base (de préférence le carbonate de soude). Si, au bout de vingt-quatre heures, il n'y avait pas de précipité, on agiterait la liqueur avec de l'alcool amylique, dans un tube. L'alcool surnageant est enlevé avec une pipette, et l'on recommence avec moins d'alcool. L'évaporation de ce véhicule peut donner des cristaux (codéine, par exemple) ou des gouttes huileuses (nicotine, etc.). Le produit doit être examiné attentivement pour savoir s'il est nouveau. La quantité de substance obtenue pouvant être insuffisante, on se réserve de compléter ces essais lorsqu'on aura réalisé l'opération décrite aux articles IX et X.

§ 3. — Le corps obtenu en (1) est, je suppose, non azoté et sans réaction bien tranchée, ainsi que sans saveur. On étudie ses caractères extérieurs, et son rôle à l'égard des dissolvants, du tannin, etc. Ensuite on le chauffe pendant une heure à 100 de-

grés avec de l'acide sulfurique à 1/10. Si le corps ne s'est pas dissous, ou si par suite du traitement il s'en est séparé une partie, on filtre et on lave le résidu. Les liqueurs sont saturées par le carbonate de baryte, et l'on essaye sur une petite quantité si elles réduisent la liqueur cupro-potassique. Dans la négative, on passe au § 4. On confirme l'indication de la liqueur de Fehling par l'action de la levûre de bière sur un peu de la liqueur placée dans un tube sur le mercure. Le produit complémentaire du glucose peut être resté sur le filtre : est-il dissous, on évapore à siccité, on traite par l'alcool à 95 degrés, on filtre et on laisse évaporer. Le corps peut se déposer peu à peu, s'il a été enlevé par l'alcool. — S'il ne se dépose pas, on évapore, on dissout dans l'eau et l'on détruit le sucre par fermentation ; on traite par l'éther, si la substance cherchée est soluble dans ce véhicule. Le corps ainsi obtenu est étudié comme son générateur. Mais rappelons-nous que la décomposition aurait pu être différente sous l'influence d'autres agents moins énergiques que l'acide sulfurique, comme la synaptase, la myrosine, la caséine, la pancréatine, l'eau de levûre. Rien n'empêche d'essayer ces réactions si l'on a assez de matière.

§ 4. — Le corps non azoté est doué d'une réaction acide bien nette et d'une saveur également caractéristique : on peut trouver ainsi de l'acide oxalique, tartrique, malique, citrique, etc. On cherche à découvrir l'un de ces corps en suivant les préceptes de l'analyse qualitative. Après avoir séparé les acides connus, s'il y en avait un autre à isoler, on le combinerait aux diverses bases, soit directement, soit par double décomposition.

§ 5. — Les eaux mères des cristallisations opérées en (1), ou qui n'ont pas cristallisé, sont concentrées jusqu'à 50 grammes environ, puis essayées par les réactifs suivants, en n'opérant que sur de très-petites quantités de matière.

Ammoniaque. — La liqueur peut se foncer en couleur, ce qui est l'effet ordinaire des alcalis sur les matières organiques colorées. Il peut y avoir un trouble : on forme ce précipité dans tout le liquide, on le recueille, on le lave, et on l'étudie comme il est dit au § 1. — La liqueur filtrée est conservée pour être examinée par les réactifs suivants.

Soude caustique. — Observer l'odeur. Elle peut produire un

léger précipité de magnésie, provenant des sels dissous par l'éther. Pour savoir si le précipité est un alcaloïde, on agite avec de l'alcool amylique qui devrait faire disparaître le trouble en totalité ou en partie. — S'il y a un alcaloïde, on précipite toute la liqueur primitive par la soude, on recueille le précipité, etc.; le liquide est traité comme il suit :

Carbonate de soude. — N'a guère d'autre effet que le précédent.

Eau de baryte. — Peut indiquer l'acide sulfurique.

Chlorure de calcium. — On emploie ce réactif avec addition d'un peu d'acide acétique, pour mettre en évidence l'acide oxalique. On sature ensuite par l'ammoniaque et il peut se produire un second précipité occasionné par les acides phosphorique, pyrotartrique, etc. On fait bouillir (acide citrique, aconitique). On ajoute de l'alcool (acide malique).

Chlorure ferrique. — Comme ce réactif n'occasionne le plus souvent qu'un changement de couleur, il faut atténuer celle de la liqueur si elle est sensible, et la neutraliser. On peut alors obtenir des colorations ou des précipités qui se rapportent aux acides benzoïque, succinique, tannique, etc.

Solution de gélatine. — C'est le meilleur réactif du véritable tannin, car cette dénomination est souvent donnée à des corps qui ne font que colorer les persels de fer. L'émétique pourra servir encore à les différencier.

Acétate de plomb. — Il produit la plupart du temps un précipité floconneux, d'une couleur variable, et en même temps la liqueur se décolore : si la matière colorante était abondante, il y aurait lieu de faire subir à ce précipité un traitement spécial, dans le but de l'isoler; si le dépôt disparaît complétement par addition d'acide acétique, il ne contient ni sulfate, ni phosphate, ni oxalate.

Tannin. — Il précipite la plupart des alcaloïdes et beaucoup de substances amères indifférentes.

Liqueur cupro-potassique. — La réduction, si elle avait lieu, ne pourrait guère être attribuée à des sucres, vu leur peu de solubilité dans l'éther, mais plutôt au tannin, etc.

Si les réactions faites jusqu'à présent n'ont pas indiqué sûre-

ment la présence d'un alcaloïde, il faut faire d'autres essais avec les réactifs spéciaux à cette classe de corps.

Lorsque plusieurs faits se réunissent pour l'affirmative, on se réserve de continuer cette recherche suivant le § 8, ou l'article X.

§ 6. — Il s'agit maintenant de rechercher exactement les acides organiques contenus dans la liqueur B. On précipite par l'acétate de plomb ce qui reste de cette liqueur, et on lave le dépôt jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, à moins toutefois que l'eau ne décompose les sels de plomb. Les liqueurs filtrées sont examinées d'après le § 7.

Avec une baguette on enlève du précipité (*aa*) une quantité ayant le volume d'un haricot, on essaye sa solubilité dans l'eau bouillante. Si elle est complète, on passe à l'article [*a*]; sinon, on filtre bouillant, sans laver. Aucun précipité ne se dépose par refroidissement; on concentre et l'on attend; si rien ne se dépose, on passe à [*b*].

Mais s'il s'est produit un dépôt, amorphe ou non, on met tout le résidu (*aa*) dans une grande capsule avec dix fois son volume d'eau, on chauffe en agitant, on filtre et on lave à l'eau chaude. L'examen du résidu (*bb*) fera l'objet de l'article [*b*].

[*a*]. — La solution aqueuse peut fournir un premier dépôt après refroidissement, et un second après concentration. On les réunit s'ils sont peu abondants, après les avoir examinés au microscope, ce qui ferait découvrir le chlorure de plomb, par exemple. Comme on a probablement affaire à du malate de plomb, on y dose l'oxyde de plomb pour s'en assurer. Si le chiffre ne s'accorde pas avec cette présomption, il faut reconnaître les propriétés de l'acide en question. A cet effet, on l'isole par l'hydrogène sulfuré, et on le fait cristalliser dans l'alcool, mais à basse température. On peut arriver ainsi à un acide nouveau : peut-être en trouvera-t-on plus d'un dans la liqueur examinée.

[*b*] — α. — Le résidu (*bb*) est soumis à un petit essai avec l'acide acétique à 20 p. 100. S'il se dissout, au besoin à l'aide de la chaleur, on continue les recherches d'après β. Si la solution reste trouble, on filtre, on traite par l'ammoniaque; si rien ne se précipite, on passe à [*c*].

Suivant le cas, on traite tout le précipité par l'acide acétique

dans un vase de Bohême. Après une heure, on filtre et l'on conserve le résidu pour l'étudier en [c].

— β. — La solution acide est neutralisée *exactement* par l'ammoniaque; il se précipite un sel de plomb qu'on recueille. La moitié est étalée et séchée sur une plaque de verre, pulvérisée et mise de côté; le reste est décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence de l'alcool absolu et dans un ballon presque clos. La liqueur séparée du sulfure de plomb est évaporée à basse température. On en dessèche complétement la moitié; l'autre moitié est employée à des réactions.

Si ce corps sec n'est formé que par un vernis jaunâtre et a une saveur bien astringente que suit souvent un goût amer, il est bien probable qu'on n'a obtenu qu'un seul acide tannique, ce que l'on confirme par l'action des dissolvants. Si le tannin manque complétement, le corps séché a le plus souvent la forme cristalline, une saveur plus ou moins acide; et alors, au moyen de l'eau de chaux, il faut rechercher l'acide citrique, etc. Les acides aromatiques sont reconnus à leur odeur.

Il pourrait y avoir mélange de tannin avec un autre acide. Pour débarrasser celui-ci du premier, on forme à froid une gelée de colle de poisson, on y ajoute la solutiou acide et on laisse agir à la température ordinaire et en agitant souvent. L'absorption du tannin est très-lente, et l'on en juge par les sels ferriques. Pour rechercher dans la liqueur filtrée les autres acides, il faut peut-être y joindre le produit de la décomposition du sel de plomb desséché (plus haut) par l'hydrogène sulfuré. Du reste, ce sel, dès qu'il contient plus d'un acide, ne peut servir à rien sous la forme de sel.

[c]. — La partie du précipité (*aa*) qui ne s'est pas dissoute dans l'eau chaude ni dans l'acide acétique, ou encore le précipité tout entier, s'il n'a rien abandonné à ces deux véhicules, peut contenir des acides minéraux (sulfurique, phosphorique) ou organiques (oxalique), mais surtout des combinaisons de matières colorantes comme l'humus ou d'autres plus spéciales.

Pour reconnaître l'acide oxalique, on chauffe une partie du précipité encore humide avec une solution de soude à l'ébullition; on filtre, on sature la liqueur par l'acide acétique, on filtre

encore si c'est nécessaire, et l'on ajoute de l'acétate de chaux acide.

Pour extraire les matières colorantes, on pourrait ajouter à une autre partie du précipité (*aa*) de l'acide oxalique en poudre, mêler intimement, dessécher dans le vide et reprendre par l'éther. Le peu d'acide oxalique entraîné par ce véhicule s'éliminerait facilement.

§ 7. — La liqueur filtrée au commencement du paragraphe précédent est acide; par suite elle peut retenir des corps susceptibles de se précipiter avec l'oxyde de plomb, lorsqu'on la neutralise. Cela se fait avec l'ammoniaque, dont on ne doit pas employer assez pour produire une réaction alcaline. — S'assurer que l'acétate de plomb ne manque pas. — S'il y a un précipité, il peut contenir des restes d'acides déjà trouvés au § 6 [*b*] β. En l'étudiant de la même façon, on peut aussi y trouver quelque autre acide. — Une précipitation par le sous-acétate de plomb serait ici inutile, et peut-être nuisible à cause des alcaloïdes.

§ 8. — La liqueur séparée des précipités plombiques est débarrassée par un courant d'hydrogène sulfuré, puis on l'évapore en consistance sirupeuse. Ce résidu peut contenir des acides lactique, quinique, etc.; on ajoute à un essai son volume de solution saturée d'acétate de zinc. Si au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures il ne s'est produit aucun dépôt cristallin, la liqueur ne contient pas d'acide lactique. — Bien examiner celui qui pourrait se former.

On cherche l'acide quinique en faisant bouillir une grande partie du sirop avec un lait de chaux, qui doit chasser toute l'ammoniaque, et l'on ajoute de l'alcool. Le précipité pâteux est redissous dans l'eau acidulée par l'acide acétique, décoloré par l'acétate plombique; la liqueur filtrée, débarrassée du plomb, est amenée à consistance sirupeuse, et laisse déposer après quelques jours du quinate de chaux. Ce sel est purifié par des cristallisations ou par précipitation avec l'alcool à 86; on peut y doser la chaux ou en extraire l'acide par l'acide oxalique.

Si le sirop est amer, on étend d'eau et l'on essaie l'effet du tannin. S'il y a précipité, tout le reste de la liqueur est traité par l'acide tannique; le dépôt recueilli sur un filtre est lavé si c'est possible, car l'eau décompose facilement les tannates; puis on

le mélange de carbonate de plomb ou d'oxyde hydraté, on sèche à une douce température et l'on traite par l'alcool; l'alcaloïde cherché se dissout dans le véhicule et reste après l'évaporation.

Si le tannin est sans action, on fait digérer la solution aqueuse du sirop avec une grande quantité de noir animal au bain-marie pendant quelque heures, puis le charbon recueilli sur filtre est lavé à l'eau froide, essoré sur des feuilles de papier joseph, et traité par l'alcool concentré et bouillant. On filtre à chaud; si l'évaporation ne donne qu'un dépôt amorphe, on peut essayer de le faire cristalliser ou de le purifier par l'éther. Pourtant il ne faut pas perdre de vue que le corps à rechercher peut être amorphe; une étude plus approfondie apprend bientôt si l'on affaire à un corps alcalin ou indifférent. (Voir §§ 2 et 3.)

L'eau mère des traitements par le tannin ou le noir animal peut être concentrée et abandonnée au froid pendant une semaine (une goutte de créosote empêche l'altération du tannin). S'il y a quelque dépôt, on le recueille et on l'étudie convenablement; ce sera probablement de l'acétate d'ammoniaque provenant des réactifs qui ont été employés.

SECTION III. — *Examen de la couche inférieure C.*

Cette couche peut faire défaut, ou bien elle peut exister seule et se montrer plus ou moins consistante par suite de la cire, de la chlorophylle, de la résine qu'elle peut contenir. Il faut la pulvériser s'il est impossible de la laver autrement; si la substance ne communique pas à l'eau de lavage une réaction acide, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on a beaucoup de résine à laver, la filtration est très-lente : on l'accélère en maintenant la poudre en suspension par un courant de gaz dirigé à travers le liquide. Les eaux de lavage doivent être ajoutées à celles qui font l'objet de la section II. La matière séchée et pesée est traitée pendant une demi-heure par trois fois son poids d'alcool à 70 chaud; on laisse refroidir pendant longtemps, on filtre, et on lave le résidu avec un peu d'alcool du même degré.

[*a*]. — On prend une petite quantité de la liqueur filtrée, qui peut être colorée par de la chlorophylle, et on l'agite quelque

temps avec du noir animal. Si l'on arrive à la décoloration totale ou partielle, on traite le tout par le charbon, on filtre et l'on sèche. Le produit est une résine, peut-être mêlée avec un autre corps, dont on étudie les caractères physiques, la fusibilité, la solubilité dans la benzine, le chloroforme, l'alcool méthylique, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, l'huile de pétrole, ainsi que l'action des alcalis étendus et des acides minéraux concentrés. La résine peut être séparée, par l'un de ces dissolvants, d'autres corps de nature différente, acides faibles, par exemple. Elle pourrait se comporter comme un glucoside, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu à 1/10. Après une demi-heure de contact à la température de 100 degrés, on filtre si c'est nécessaire et l'on opère comme au § 3, section II, pour rechercher le sucre.

[*b*]. — La partie de la masse C, restée insoluble dans l'alcool à 70, est débarrassée par une douce chaleur de l'alcool interposé, puis pesée; on la traite par dix fois son poids d'alcool à 90, et encore à chaud; généralement la dissolution est complète, sinon on lave ce qui reste avec de l'alcool à 90. Ce peut être un corps de nature grasse, probablement identique à celui que l'on a trouvé dans la première couche A; s'il s'est produit, il faut l'essayer de la même façon.

[*c*]. — La solution alcoolique du corps (*b*), filtrée à chaud, peut laisser déposer, par refroidissement ou par évaporation, quelque substance dont la nature ne peut être indiquée *à priori*. On la purifie le mieux possible, et l'on en détermine les caractères extérieurs. Si c'est un corps neutre, on peut chercher s'il ne serait point analogue à la myricine : on essaye de l'attaquer par la potasse plus ou moins concentrée, même par l'hydrate en fusion, et l'on examine les produits obtenus.

Il ne restera probablement dans les eaux mères alcooliques que des traces insignifiantes de matière.

III. — Traitement par l'alcool.

Si l'éther agissant sur la matière primitive a dissous peu de chose, on l'évapore pour doser le résidu; et alors on laisse la substance dans l'allonge, où l'on fait passer un courant d'air

pour enlever la majeure partie de l'éther; ce qui reste n'est pas nuisible. On verse ensuite de l'alcool absolu (ou à peu près) dans l'allonge, et après quelques jours de macération dans une pièce chaude, on procède à la distillation continue. Il est bon de ne pas faire trop refroidir l'alcool qui passe sur la matière, surtout si l'on a remarqué qu'elle contient un principe plus soluble à chaud qu'à froid.

On détermine de la façon qui paraît la plus commode le poids des substances dissoutes par l'alcool, par exemple en évaporant celui-ci dans un vase taré. Inutile de recueillir l'alcool si l'on n'en a pas une grande quantité. Le résidu de l'évaporation est généralement de consistance solide; on le pulvérise et on l'agite avec une petite quantité d'eau; après repos, on décante. Si l'eau n'est pas acide, on ajoute pour le traitement suivant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on réitère le lavage tant que l'eau dissout quelque chose. Le résidu est pesé sur filtre ou dans un vase taré.

[*a*]. — Les liqueurs sont concentrées et examinées au point de vue physique. Une petite quantité, évaporée sur un verre de montre, peut laisser déposer un précipité; s'il a l'air de se rapporter à la résine séparée ci-dessus, on en débarrasse toute la liqueur, et l'on continue à étudier celle-ci, comme nous l'avons dit art. II, section II, § 5. Mais ici on peut rencontrer un certain nombre de principes importants, des alcools polyatomiques, par exemple de la mannite. On caractériserait cette substance par son point de fusion élevé, et par la propriété de déterminer la décomposition de l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique. Il pourrait se trouver aussi un peu de sucre.

[*b*]. — Dans la substance que l'eau a refusé de dissoudre, il faut chercher quelque résine insoluble dans l'éther; on examine d'abord les propriétés physiques. Si la coloration est intense, on peut essayer de la faire disparaître par l'action du noir animal sur un petit essai dissous dans l'alcool. On traiterait le tout de la même façon si la décoloration avait lieu. Pour savoir si le corps en question est un mélange, on le traite par l'alcool à 70 à froid, puis à chaud; on compare les produits dissous. Le résidu est mis en contact avec l'alcool à 85 à froid

distillation. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^4HCl^3O^2, 2HS + 4(AzO^5, HO)$$
$$= C^4HCl^3O^4 + 2(SO^4H) + 3AzO^2 + AzO^4 + 4HO.$$

L'acide sulfurique concentré n'a pas à froid d'action marquée ; à chaud il y a production de chloral anhydre, dégagemens d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux avec dépôt de soufre.

En oxydant avec précaution ce corps sous l'influence de l'acide nitrique, avec addition à la fin de la réaction de chlorate de potasse, et en dosant l'acide sulfurique produit, à l'état de sulfate de baryte, nous avons trouvé pour 0^{gr},50, et comme moyenne de trois essais comparatifs, 0^{gr},635 de sulfate de baryte, nombre suffisamment rapproché de 0^{gr},642 qu'il faudrait trouver en admettant la formule $C^4HCl^3O^2$, 2HS.

Nous fondant, d'une part, sur les réactions précédentes, d'autre part sur le dosage du soufre, nous représentons la formule de ce corps par $C^4HCl^3O^2$, 2HS. On voit que la formule du sulfhydrate n'est autre que celle de l'hydrate, en remplaçant l'eau par l'hydrogène sulfuré.

Ce corps étant décomposé par l'eau, l'alcool non anhydre, son administration présente des difficultés. Des animaux (cochons d'Inde), ayant reçu en injection sous-cutanée et en dissolution dans l'éther des doses variant de 0^{gr},20 à 0^{gr},60 de ce corps, ont présenté les phénomènes suivants (nous avions le soin d'agir chaque fois comparativement sur deux animaux semblables, dont l'un recevait une injection d'éther) :

Diminution de la température d'environ 1 degré (39°,2 à 38°,3) ; résolution musculaire avec sommeil paisible durant environ deux heures, pas de diminution notable de la sensibilité, légère accélération des battements du cœur. Après le sommeil, l'animal revient rapidement à l'état normal.

Aspect du lait vu au microscope avant et après le barattage et l'écrémage; par M. BOUSSINGAULT (1).

Sous ce titre, M. Boussingault a publié dans les *Annales de chimie et de physique* une note très-intéressante accompagnée de quatre figures qui représentent : 1° l'aspect du lait vu au microscope avant le barattage; 2° l'aspect du même lait après le barattage; 3° l'aspect du lait écrémé; 4° l'aspect du lait de beurre de la crème barattée.

Dans ces diverses conditions, le lait peut être distingué au moyen du microscope. En effet, en examinant la figure qui représente le lait naturel, on observe que les globules butyreux sont très-nombreux et ne sont séparés que par des espaces libres peu étendus; une autre figure montre que dans le lait baratté, les globules beaucoup moins nombreux sont disposés en groupes isolés, et le lait écrémé n'offre que des globules répandus en très-petit nombre dans le liquide. Enfin, dans le lait de beurre on ne rencontre que des globules très-petits et très-nombreux disséminés dans le lait de beurre rendu opaque par une foule de petites particules semblables à du caséum non coagulé. L'aspect de ce lait de beurre est si bien caractérisé qu'il est impossible de le confondre avec du lait baratté ou même avec du lait écrémé.

M. Boussingault a constaté par ses recherches qu'en battant le lait à la température la plus convenable, dans les barattes les mieux établies, on y laisse une partie notable du beurre que le barattage le plus prolongé ne parvient pas à réunir.

De 100 parties de lait renfermant 40,4 de beurre, il a retiré en moyenne, par la baratte, 29,5 de beurre; il en était donc resté 10,9 dans le petit-lait, c'est-à-dire à peu près le quart. Le lait écrémé, après un repos de vingt-quatre heures, retient des proportions variables de beurre suivant les conditions particulières de l'ascension de la crème. Si par exemple l'écrémage a lieu dans des circonstances favorables à la formation de l'acide

(1) *Annales de chimie et de physique,* t. XXV.

lactique, il y a coagulation du caséum qui retient une partie de la crème et l'empêche de monter et de se séparer : de là une perte plus ou moins considérable de crème et par conséquent de beurre au profit du caséum qui se trouve d'autant plus gras.

Du lait conservé par la méthode d'Appert et échappant ainsi à l'acidification et par suite à la coagulation, a présenté, après un repos de trois années, un sérum à peu près limpide surmonté d'une couche épaisse de crème. C'était un écrémage parfait, impossible à réaliser dans la pratique. Le lait, écrémé dans les conditions les plus favorables, retient encore 0,3 à 0,4 de beurre.

La crème que fournit le lait laissé en repos dans des conditions qui le préservent de l'acidification, et par suite de la coagulation, est loin d'avoir une composition constante. Sa richesse en beurre varie suivant qu'elle a été plus ou moins séparée du lait dont elle est imprégnée ; celle que l'on enlève pour la transformer en beurre dans la baratte n'est pas égouttée comme celle qui est destinée aux usages culinaires.

Dans une crème levée en septembre, M. Boussingault a trouvé 18,5 de beurre. Une crème bien égouttée en contient de 37 à 40 p. 100.

Le lait de beurre fourni par la crème barattée contient de 1,72 à 1,76 de beurre. L'aspect de ce lait de beurre examiné au microscope permet non-seulement de le distinguer du lait, mais même de reconnaître s'il a été mélangé à du lait écrémé, comme on l'a fait quelquefois pour donner au lait écrémé et surtout au lait baratté l'apparence du lait normal. F. B.

De quelques composés de la paraffine; par M. Champion.

L'auteur a observé que lorsque la paraffine est maintenue en présence de l'acide nitrosulfurique, à la température de 90 degrés, pendant soixante heures environ, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide hypoazotique et il se forme un liquide huileux. Ce composé doit être lavé plusieurs fois et desséché au moyen du chlorure de calcium.

Ce liquide a une densité de 1,14 à 15 degrés ; il est insoluble

dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, l'alcool amylique et méthylique. Sa réaction est acide; il brûle avec une flamme éclairante et se combine avec les alcalis. L'auteur lui a donné le nom d'acide *paraffinique*. Sa composition correspond à la formule

$$C^{26}H^{26}AzO^{10}.$$

Quand on dissout 1 partie d'acide paraffinique dans 10 parties d'alcool à 40 degrés et qu'on sature la liqueur par de l'acide chlorhydrique gazeux, il se forme un éther ou *sel d'éthyle* soluble dans l'alcool et dans l'éther et pouvant cristalliser comme la paraffine. La composition de cet éther est représentée par la formule

$$C^{26}H^{25}(C^4H^5)AzO^{10}.$$

M. Champion a obtenu aussi l'éther ou *sel de méthyle*, $C^{26}H^{25}(C^2H^3)$ AzO^{10} et l'éther ou *sel d'amyle*, $C^{26}H^{25}(C^{10}H^{11})$ AzO^{10}, en remplaçant l'alcool ordinaire par l'alcool méthylique et l'alcool amylique.

La paraffine absorbe rapidement le chlore sous l'influence des rayons solaires et il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique. Il se forme un corps blanc, d'un aspect analogue à celui de la paraffine et qui paraît correspondre à la paraffine monochlorée. En continuant l'action du chlore, l'auteur a obtenu une série de produits liquides, incolores, mais il n'a pu encore assigner des équivalents à ces combinaisons chlorées.

P.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur les propriétés réductrices de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore, et de leur application à la reproduction de dessins; par M. B. Renault.

Lorsqu'on dirige un jet d'hydrogène froid sur une feuille de papier Berzélius, imprégné d'un sel oxydé d'argent tel que phosphate, azotate, arsénite, sulfate, carbonate, acétate, oxa-

late, l'argent est ramené à l'état métallique et le papier noircit instantanément.

Des caractères invisibles ou faiblement colorés, tracés avec l'un des sels précédents sur la feuille, apparaissent subitement sous l'action de ce gaz.

L'hydrogène ne réduit pas dans ces circonstances les chlorure, bromure, iodure, cyanure, sulfocyanure d'argent, mais il faut que ces sels soit bien exempts de sels oxydés. Ainsi l'iodure d'argent préparé avec l'iodure de potassium du commerce noircit par l'hydrogène, qui n'altère pas, au contraire, celui qui provient de l'action de l'acide iodhydrique sur l'argent métallique.

Si donc au moyen d'une encre renfermant un chlorure ou un bromure alcalin (il est préférable d'employer un sel ammoniacal), on trace ou on imprime un dessin sur un papier imprégné d'azotate d'argent et légèremet paraffiné, et si l'on soumet ce papier à l'action réductrice de l'hydrogène, il noircira dans toute son étendue, sauf aux points où l'encre a formé un sel irréductible; le dessin resté blanc se détachera alors sur fond devenu noir.

Le papier Berzélius très-poreux à l'origine est devenu bien moins perméable aux gaz par son immersion dans le sel oxydé d'argent, surtout si à ce dernier on a ajouté le sel de mercure qui correspond au même acide.

Ainsi l'azotate d'argent additionné d'azotate de bioxyde de mercure, l'arsénite d'argent et de mercure, rendent le papier imperméable à l'hydrogène; il devient en même temps inaltérable à la lumière, si le milieu où il se trouve ne renferme pas de chlorure en suspension ou en vapeur.

Quant aux traits du dessin qui sont formés d'un sel d'argent, chlorure, bromure, etc., irréductible dans les conditions de l'expérience, ils laissent passer les gaz avec facilité. Cette propriété permet d'obtenir un certain nombre d'épreuves du même dessin.

Si l'on place, en effet, une feuille de papier sensibilisé sous le dessin primitif, dont les traits doivent avoir traversé l'épaisseur du papier et être bien secs, on obtiendra sa reproduction acte en dirigeant perpendiculairement à sa surface un jet

d'hydrogène; ce gaz ne passant qu'à travers les traits, réduit les points correspondants de la deuxième feuille, et l'on a en noir une épreuve directe du tracé primitif, épreuve que l'on peut alors fixer et virer en modifiant, s'il y a lieu, les procédés ordinaires, en les adaptant au sel d'argent qui a servi à sensibiliser la feuille de papier.

A l'hydrogène on peut substituer avantageusement l'azote ou l'acide carbonique qui ont traversé préalablement un tube renfermant des fragments de phosphore; ces gaz noircissent alors non-seulement les sels oxydés d'argent, mais ceux de mercure et de cuivre; j'ai obtenu par ce procédé des épreuves sur du papier imprégné de carbonate de cuivre par exemple.

La quantité de phosphore entraînée par le gaz est très-petite; dans une première série d'expériences, en dosant le phosphore à l'aide d'un procédé très-sensible, j'ai trouvé qu'aux températures 4, 15 et 17 degrés, 10 litres de gaz acide carbonique renfermaient approximativement $0^{mg},8$, $1^{mg},1$ et $1^{mg},2$ de phosphore.

On peut déduire de ces nombres les tensions de vapeur du phosphore aux températures indiquées; je reviendrai du reste sur cette question.

L'hydrogène se charge également de vapeurs de phosphore, mais en quantité un peu plus grande aux mêmes températures; de plus, les fragments de phosphore qui restent obscurs dans l'acide carbonique deviennent lumineux dans le gaz hydrogène purifié avec le plus grand soin; l'action de l'hydrogène chargé de phosphore sur les sels d'argent est plus énergique que celle des autres gaz.

Quand après avoir traversé le tube à phosphore, le gaz, quel qu'il soit, azote, acide carbonique ou hydrogène, se répand dans l'air, il est lumineux dans l'obscurité. Les vapeurs de phosphore entraînées sont la cause du phénomène; la phosphorescence apparaît à une petite distance de l'orifice d'écoulement du gaz, elle est plus brillante, mais plus limitée avec l'hydrogène qu'avec les autres gaz.

Si l'on dirige le jet gazeux de façon à l'étaler sur des feuilles de papier imprégnées de carbonate de cuivre, de teinture de tournesol, ou d'iodure d'ammonium, la feuille imprégnée de

carbonate de cuivre noircira depuis l'orifice par lequel le gaz s'écoule dans l'air jusqu'à la région où commence la phosphorescence, et ne sera pas altérée au delà; la feuille colorée par le tournesol bleu rougira *seulement* à partir de la région où commence la phosphorescenee et un peu au delà; enfin, celle qui est imbibée d'iodure d'ammonium deviendra brune, surtout dans la partie du jet où le gaz n'est plus phosphorescent.

Le carbonate de cuivre est noirci par les vapeurs de phosphore entraînées par le gaz; ces vapeurs, qui s'oxydent en se mélangeant à l'air, produisent la phosphorescence et rougissent la teinture de tournesol, sur laquelle tout d'abord elles étaient sans action; enfin ces vapeurs, devenues acides, brunissent le papier imbibé d'iodure d'ammonium en mettant l'iode en liberté.

Sur une combinaison de bioxyde de chrome et de dichromate potassique, dichromate kalichromique; par M. TOMMASI.

On obtient le dichromate kalichromique,

$$[(CrO^2)^3(CrO^3)^2K^2O]H^2O,$$

en faisant réagir un courant de bioxyde d'azote sur une solution bouillante de dichromate potassique dans de l'acide azotique fumant.

Ce composé se présente sous forme d'une poudre amorphe d'un brun violâtre, douce au toucher, sans saveur ni odeur. Sa densité à 14 degrés C. est environ de 2,28. Ce corps est complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, etc. Chauffé au-dessus de 300 degrés, il fond et se décompose en sesquioxyde chromique, oxygène, dichromate potassique et eau. La réaction a lieu de la manière suivante :

$$[(CrO^2)^3(CrO^3)^2K^2O]H^2O = Cr^2O^3 + [(CrO^3)^2K^2O] + H^2O + O^3.$$

L'acide azotique est presque sans action sur ce composé à température ordinaire; sous l'influence de la chaleur, il en dissout une certaine quantité en le transformant en acide chro-

mique. L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid ; à chaud, il le dissout aisément en prenant une teinte verte. Cette solution neutralisée par l'ammoniaque donne du chromate neutre d'ammonium. L'acide sulfureux en solution aqueuse le dissout en faible quantité. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout avec dégagement de chlore. Le dichromate kalichromique mêlé à du chlorate potassique ne détone pas par le choc.

Chauffé sur une lame de platine, ce mélange produit une vive déflagration.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie.
Chrome........	46,0	46,1
Potasse........	16,5	16,6
Eau..........	3,4	3,1
Oxygène........	34,2	34,0
	100,1	99,8

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

$$[(CrO^2)^3(CrO_3)^2K^2O]H^2O, \text{ ou } [(Cr^2O^3, CrO^3)(CrO_3)^2K^2O]H^2O.$$

Dans une prochaine note, j'aurai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie le résultat de mes recherches relatives à l'action du bioxyde d'azote sur les solutions nitriques de quelques chromates, et en particulier de ceux de sodium et d'ammoninm.

Recherches sur la composition chimique du vert de Chine (lokao); par MM. S. Cloez et Er. Guignet.

Le vert de Chine, signalé pour la première fois en 1848 comme matière colorante distincte, par Daniel Kœchlin, a été l'objet de nombreux travaux dus à MM. Persoz, Michel de Lyon et Charvin. Ce dernier est même parvenu à reproduire le vert de Chine au moyen des nerpruns indigènes.

Après avoir attiré vivement l'attention des chimistes et des teinturiers, le vert de Chine est tombé dans un oubli à peu près complet. Cette couleur a été délaissée pour les magnifiques verts

d'aniline; elle était d'ailleurs d'un usage difficile en teinture et d'un prix fort élevé.

Au point de vue de la chimie pure, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude du vert de Chine, surtout en vue d'obtenir un produit d'une composition définie et d'étudier les relations qui peuvent rattacher ce produit aux nombreuses matières colorantes extraites des fruits des nerpruns (matières jaunes des graines de Perse et d'Avignon, etc.).

C'est la première partie de notre travail que nous avons l'honneur de soumettre à l'Académie.

Le vert de Chine ou *lokao* est une véritable laque contenant une forte proportion de matières minérales diverses : chaux, alumine, oxyde de fer; il retient aussi beaucoup d'humidité : la partie sur laquelle nous avons opéré perd 9,4 pour 100 d'eau par une dessiccation à 100 degrés. Soumise à l'incinération, la matière laisse un résidu grisâtre, égal à 26,2 pour 100.

Action de l'eau. — Le vert de Chine se dissout en très-petite quantité dans l'eau froide. A l'aide d'une digestion prolongée il se gonfle et se dissout en plus grande proportion.

Abandonné pendant une semaine au contact de l'eau dans un vase fermé, le vert de Chine subit une sorte de fermentation accompagnée d'une réduction partielle. La liqueur filtrée est d'un bleu verdâtre très-foncé : le résidu, épuisé par l'eau fraîche, se dissout dans l'eau chaude et la colore en violet rouge très-intense.

On pourrait croire que la matière bleue ainsi préparée représente le principe colorant du vert de Chine à l'état de pureté; mais il n'en est rien : ce n'est autre chose qu'une laque semblable à la laque primitive, et laissant par l'incinération une quantité considérable de résidu.

Ainsi cette réduction du lokao par voie de fermentation ne présente d'intérêt qu'au point de vue de la teinture et ne peut donner un produit d'une pureté suffisante.

Action des carbonates alcalins. — Le vert de Chine se dissout aisément dans les solutions des carbonates de potasse et de soude; mais il s'altère en même temps, et le produit précipité par l'eau de la solution alcaline concentrée n'est encore qu'une

impure.

Après de nombreux essais, nous avons réussi à obtenir la matière colorante suffisamment pure par la procédé suivant :

Dans 4 litres d'eau distillée, on fait dissoudre 100 grammes de carbonate d'ammoniaque pur; on ajoute à la solution 100 grammes de lokao grossièrement pulvérisé, et l'on agite de temps en temps. Après quatre jours de contact, la liqueur est devenue d'un vert bleu très-foncé; on filtre et l'on évapore au bain-marie, dans une capsule plate, de manière à chasser complétement le carbonate d'ammoniaque en excès.

On obtient ainsi 60 pour 100 d'un produit bleu parfaitement soluble dans l'eau, représentant la combinaison de la matière colorante pure, que nous appellerons *lokaïne*, avec de l'ammoniaque.

Ce résultat confirme les observations de Persoz, d'après lesquelles le vert de Chine, complétement purifié, devrait être bleu et non pas vert.

La lokaïne ammoniacale se comporte comme un véritable sel d'ammoniaque.

La lokaïne ammoniacale, obtenue par l'évaporation de la dissolution aqueuse, n'est pas encore un produit absolument pur : elle laisse par calcination près de 1/100 de matière minérale contenant de l'alumine et une petite quantité d'oxyde de fer.

Pour obtenir la lokaïne ammoniacale dans un plus grand état de pureté, on ajoute de l'alcool à la dissolution du vert de Chine dans le carbonate d'ammoniaque; il se forme ainsi un précipité bleu foncé qu'on lave à l'alcool jusqu'à épuisement. Ce précipité séché ne laisse plus à l'incinération qu'une trace de matière minérale.

L'alcool de lavage tient en dissolution diverses matières brunes et une certaine quantité de glucose.

La composition de la lokaïne ammoniacale obtenue par précipitation et séchée à 100 degrés peut être représentée par la formule

$$C^{56}H^{33}O^{33}, AzH^{4}O.$$

La formule $C^{56}H^{34}O^{34}$ représente la composition de la lokaïne pure, que l'on doit considérer comme un acide faible.

Les différents sels métalliques donnent avec la solution de

lokaïne ammoniacale des précipités qui paraissent être de véritables laques, mais qu'il est difficile d'obtenir de composition constante et définie, car la plupart des sels, le chlorure de sodium entre autres, précipitent la lokaïne ammoniacale sans l'altérer; par des lavages prolongés, le précipité se redissout dans l'eau pure.

Action de l'acide sulfurique étendu sur la lokaïne ammoniacale. — Quand on traite à chaud la lokaïne ammoniacale par de l'acide sulfurique étendu d'eau (au vingtième), la matière se dédouble très-nettement en un corps brun rougeâtre insoluble dans l'eau acide, en glucose soluble et en une autre substance également soluble et précipitable par l'acétate de plomb.

La matière insoluble est facile à purifier, d'abord par l'eau, qui enlève l'acide sulfurique, puis par l'alcool, qui dissout une matière brunâtre.

Nous appelons *lokaétine* le produit insoluble du dédoublement de la lokaïne ammoniacale; il nous paraît être à cette substance ce que l'acide gallique est au tannin, ce que la rhamnétine est à la rhamnine.

La lokaïne serait donc un glucoside.

La lokaétine se forme encore en chauffant pendant plusieurs heures, à la température de 110 degrés, la lokaïne ammoniacale; mais le dédoublement n'est pas complet : on obtient une matière d'un violet très-pur, complétement insoluble dans l'eau à froid et à chaud, ainsi que dans le carbonate d'ammoniaque. Il est facile d'isoler ce produit par des lavages de la lokaïne ammoniacale non altérée et des autres substances solubles.

La lokaétine séchée à 100 degrés ne laisse qu'une trace de cendres.

La formule $C^{18}H^{8}O^{10}$, que nous adoptons provisoirement, représente assez exactement la composition de la lokaétine. Cette substance est très-peu soluble dans l'eau; abandonnée au contact de ce liquide, elle s'y gonfle à la manière de la gomme adragante. Les plus faibles traces d'alcali suffisent pour la faire virer au violet; elle se réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque comme la lokaïne elle-même; elle forme des flocons

rouges peu solubles dans la liqueur ammoniacale et redevenant violets au contact de l'air.

La lokaétine s'attaque aisément par l'acide nitrique même très-étendu, sous l'influence d'une température de 100 degrés. On obtient ainsi une grande quantité d'acide oxalique et une matière jaune cristallisable douée d'un pouvoir colorant très-intense. Cette matière est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle diffère complétement de l'acide picrique, dont elle n'a pas la saveur amère.

L'acide sulfurique concentré dissout facilement à froid la lokaétine, en se colorant en brun pourpre très-foncé; la liqueur précipite par l'eau et donne un produit brun insoluble dans l'eau et dans l'alcool acidulés. Par l'action des alcalis faibles, cette matière donne un produit vert foncé, soluble dans l'alcool. En la soumettant à l'analyse après lavage complet et dessiccation, nous avons obtenu des nombres qui conduisent à la formule $C^{18}H^{6}O^{8}$.

C'est la lokaétine, moins deux équivalents d'eau enlevés par l'acide sulfurique.

Action de l'éther sulfurique sur les iodures; par M. E. Ferrière.

Lorsqu'à la solution d'un iodure, préalablement additionnée d'empois d'amidon, on mélange par agitation une dose d'éther sulfurique, voici ce que l'on observe :

1° Si la solution est faiblement concentrée, une partie de l'iode est instantanément mise en liberté : l'empois d'amidon se colore en bleu;

2° Si la solution est étendue, la coloration bleue apparaît au bout de deux ou trois heures;

3° Si la solution est extrêmement étendue, la coloration bleue n'apparaît qu'au bout de deux ou trois jours;

4° Si l'on filtre la solution, pour en séparer l'amidon bleui, et qu'on ajoute une nouvelle dose d'éther et d'empois, la coloration bleue (inclinant vers le violet) reparaît au bout d'un temps plus

ou moins long; et ainsi de suite : l'iode finit par être entièrement chassé de sa combinaison.

Les expériences ont été faites, non-seulement avec les iodures artificiels, mais encore avec des eaux naturellement iodurées. (Par exemple, avec l'eau de Saxon-les-Bains (Valais), l'empois d'amidon s'est coloré en bleu, et la benzine en rose.)

Dans les mêmes conditions, les chlorures et les bromures sont restés inaltérés.

A quoi attribuer cette action de l'éther sulfurique sur les iodures? Probablement à la formation plus ou moins lente, mais continue, d'un éther iodhydrique (C^4H^5I) instable, comme semble l'indiquer la coloration violacée que prend la liqueur. Mais je n'en ai pas la preuve expérimentale.

Sur la synthèse de l'orcine; par. MM. G. VOGT et A. HENNINGER.

L'orcine, la base des matières colorantes des lichens, a été l'objet de nombreux travaux; mais, jusqu'à présent, on n'était pas arrivé à reproduire artificiellement ce composé. Nous avons été assez heureux pour réussir à effectuer cette synthèse, en étudiant l'action de la potasse en fusion sur l'acide sulfoconjugué du toluène chloré.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie le toluène chloré $C^7H^7Cl = C^6H^4ClCH^3$ avec de l'acide sulfurique, il se dissout après quelques heures. Le produit de la réaction renferme deux acides chlorocrésylsulfureux, $C^7H^6\begin{cases}Cl\\SO^3H\end{cases}$, isomères, et un excès d'acide sulfurique. Pour enlever ce dernier, on étend le liquide d'eau, et l'on ajoute assez de carbonate de baryum pour neutraliser la totalité de l'acide sulfurique libre, sans saturer les acides sulfoconjugués. On filtre alors, et l'on finit la neutralisation avec une dissolution de baryte caustique. La liqueur neutralisée contient en dissolution les sels barytiques de deux acides isomères, qui diffèrent par leur solubilité, leur forme cristalline et la proportion d'eau de cristallisation. Le moins soluble, [illegible]ocrésylsulfite de baryum* $(C^7H^6ClSO^3)^2Ba + 2H^2O$ est en [illegible]nelles rhombiques incolores; le second sel, beaucoup

plus soluble, le β-*chlorocrésylsulfite de baryum* $(C^7H^6ClSO^3)^2Ba + 1\ 1/2\, H^2O$, est en petits grains cristallins groupés en choux-fleurs; nous n'avons pas pu séparer entièrement ce sel du premier. Le sel de baryum α fournit, par double décomposition avec le sulfate de potassium, l'α-*chlorocrésylsulfite de potassium* $C^7H^6ClSO^3K$, qui cristallise en lamelles nacrées assez solubles dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant.

Il était à prévoir que ce sel, sous l'influence de la potasse en fusion, donnerait un diphénol de la forme $C^7H^6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ identique ou isomérique avec l'orcine :

$$C^7H^6\left\{\begin{matrix}Cl\\SO^3K\end{matrix}\right. + 2KHO = C^7H^6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + KCl + SO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right..$$

L'expérience a montré qu'il se forme, en effet, dans cette réaction, de l'*orcine* présentant tous les caractères de celle que fournissent les acides des lichens.

On chauffe, dans une capsule d'argent, 1 partie de sel de potassium et 2 parties de potasse caustique jusqu'à fusion; la masse brunit et dégage, vers 280 à 300 degrés, un gaz que nous avons reconnu être de l'hydrogène pur. Ce dégagement ayant duré quelques minutes, on arrête l'opération, on dissout la masse dans l'eau, on sursature par l'acide chlorhydrique et l'on agite avec de la benzine.

Celle-ci enlève au liquide l'acide salicylique et le crésylol formés en petite quantité dans la réaction, et laisse dans la liqueur aqueuse la presque totalité de l'orcine. Après ce traitement, on agite la liqueur à plusieurs reprises avec de l'éther et l'on soumet à la distillation la solution éthérée; il reste un résidu brun sirupeux qui contient de l'orcine souillée par des matières résineuses et colorées. La purification de cette orcine brute nous a présenté dans le début de grandes difficultés, et, après de nombreuses tentatives infructueuses, nous nous sommes arrêtés au mode suivant :

Le résidu brun est repris par l'eau, qui sépare une partie des matières étrangères insolubles; on filtre et l'on évapore la solution au bain-marie, dans un courant d'acide carbonique, jusqu'à consistance sirupeuse. Ce sirop étant soumis à la distilla-

tion dans le vide, il passe d'abord de l'eau, puis le thermomètre monte rapidement vers 185 degrés; il distille alors entre 185 et 190 degrés un liquide jaunâtre très-épais, qui, à la longue, se solidifie; c'est de l'orcine anhydre qui contient encore une petite quantité de matières insolubles dans l'eau. La solution aqueuse filtrée, évaporée dans le vide, dépose des cristaux blancs d'orcine pure.

L'orcine ainsi obtenue fond à 57°,1, renferme 1 molécule d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100 degrés et présente toutes les réactions colorées de l'orcine des lichens.

En présence de l'air, l'ammoniaque la transforme en une matière d'un beau rouge violacé qui est de l'orcéine. Sa solution aqueuse donne avec l'eau de brome un précipité de tribromorcine; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc qui rougit à l'air. Elle forme avec l'eau une solution sursaturée, qui ne se solidifie que difficilement; mais, dès qu'on y projette une parcelle d'orcine naturelle, le tout se prend en masse. Les cristaux de l'orcine synthétique sont formés par un prisme *mm* avec la modification h^1 très-développée, donnant aux cristaux l'aspect de tables; les angles observés sont :

Orcine synthétique	*mm*. . .	102°40′	Orcine des lichens	*mm*. . .	102°24′
—	mh^1. . .	128°43′	—	mh^1. . .	128°48

Malheureusement les cristaux ne présentaient pas de sommets, ce qui nous a empêchés de déterminer les autres angles.

L'orcine est soluble dans le chloroforme à chaud; elle se dépose par le refroidissement à l'état hydraté en aiguilles aplaties incolores et d'aspect nacré.

L'orcine synthétique est donc identique avec l'orcine des lichens, et son mode de formation montre qu'elle est un diphénol du toluène $C^7H^6 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$, ainsi qu'on l'avait supposé.

L'orcine est le produit principal de l'action de la potasse sur le chlorocrésylsulfite de potassium; cependant, comme nous l'avons indiqué plus haut, il se forme par une réaction secondaire du crésylol et de l'acide salicylique. L'hydrogène dégagé pendant la fusion se substitue au chlore d'une certaine quantité [illegible] rocrésylsulfite de potassium et le transforme ainsi en

crésylsulfite. Ce dernier, comme l'ont montré M. Wurtz et M. Barth, donne, sous l'influence de la potasse fondante, du crésylol et de l'acide salicylique, et ce fait explique la présence de ces deux corps dans les produits de la réaction.

Sur les spectres d'absorption des vapeurs de sélénium, de protochlorure et de bromure de sélénium, de tellure, de protochlorure et de protobromure de tellure, de protobromure d'iode et d'alizarine; par M. D. GERNEZ.

J'ai récemment annoncé à l'Académie que la propriété de donner par interposition des systèmes de raies obscures dans les spectres lumineux continus, loin d'être un fait présenté exceptionnellement par quelques substances, se retrouve dans un certain nombre de vapeurs plus ou moins colorées, où j'ai réussi à les observer en opérant sur une épaisseur suffisante de ces vapeurs portées à une température convenable; les expériences dont je vais indiquer les résultats ajoutent à la liste des vapeurs qui produisent un spectre d'absorption les huit substances suivantes : sélénium, protochlorure et bromure de sélénium, tellure, protochlorure et protobromure de tellure, protobromure d'iode et alizarine.

Le *sélénium*, chauffé vers 700 degrés, donne sous une épaisseur de quelques centimètres des vapeurs rougeâtres, dont la teinte est d'autant plus rouge que l'épaisseur sous laquelle on l'observe est plus grande; une couche de 25 centimètres absorbe tous les rayons du spectre jusqu'à la région rouge voisine de la position occupée par la raie *c* du spectre solaire. Lorsqu'on fait l'expérience dans un tube de porcelaine, fermé à ses deux extrémités par des lames de verre parallèles et chauffé graduellement par une rampe de becs de gaz, on n'observe, pendant toute la période d'échauffement, qu'une extinction progressive de toutes les régions du spectre à partir des rayons les plus réfrangibles jusqu'aux rayons rouges, sans aucune trace de raies noires; mais si l'on continue à élever la température, la teinte de la vapeur plus dilatée s'éclaircit, et les diverses régions du spectre reparaissent sillonnées de fais-

ceaux de bandes noires dans le bleu et le violet. Le phénomène présente une certaine ressemblance avec le spectre d'absorption de l'acide sélénieux, que j'ai signalé récemment, mais il n'est pas dû à la production accidentelle de cette substance, comme je m'en suis assuré en chauffant toujours le sélénium dans une atmosphère d'acide carbonique soigneusement desséché, qui ne produit aucune trace visible d'acide sélénieux.

Le *protochlorure de sélénium*, obtenu en faisant arriver du chlore sec sur du sélénium en excès, est un liquide brun, limpide, dont la vapeur sillonne le spectre de raies qui commencent à la limite du vert et du bleu pour s'étendre jusqu'à l'extrémité du violet.

Le *bromure de sélénium* exerce ses propriétés absorbantes dans une région différente du spectre; il produit des systèmes de raies presque équidistants lorsqu'on l'observe, comme le protochlorure, sous une épaisseur de 10 centimètres.

Le *tellure* se prête plus facilement que les corps précédents à l'observation du phénomène; chauffé dans un tube de verre vert, de 2 à 3 centimètres de diamètre, préalablement rempli d'acide carbonique sec, il émet, à la température voisine de celle où le verre entre en fusion, une vapeur d'un jaune d'or qui produit un spectre d'absorption très-brillant, bien plus étendu vers le rouge que ceux du soufre et du sélénium, et composé de systèmes de raies fines s'étalant depuis le jaune jusque dans le violet.

Le *protochlorure de tellure* a été préparé par l'action du chlore sec sur du tellure contenu dans un tube étroit; il forme une masse noire, fusible en un liquide rouge, se réduisant en vapeurs jaunes qui agissent très-activement sur la lumière. Il suffit d'une couche de 1 centimètre d'épaisseur pour observer le spectre d'absorption de cette substance, qui est particulièrement développé dans l'orange et le vert.

Le *protobromure de tellure* s'obtient facilement par l'action du brome sur un excès de tellure; c'est une matière cristallisée qui, par l'action de la chaleur, émet une vapeur violette donnant un spectre d'absorption dont les raies les plus remarquables sont dans le rouge et le jaune.

Le *protobromure d'iode* est un corps solide que l'on peut obtenir cristallisé par sublimation ; il émet, à la température ordinaire, des vapeurs dont la couleur est rouge de cuivre sous une faible épaisseur, et présente, sous une couche de 80 centimètres, une teinte rouge groseille. Le spectre d'absorption de cette vapeur, de même genre que ceux du brome et de l'iode, est formé de raies très-fines situées dans le rouge, le jaune et l'orange ; il diffère de l'effet que l'on observe en faisant passer la lumière à travers des couches successives de vapeurs d'iode et de brome.

Les matières organiques volatiles peuvent donner, comme les autres vapeurs, des spectres d'absorption ; ainsi, l'*alizarine* sèche, chauffée avec ménagement, émet des vapeurs qui produisent, dans la région moyenne du spectre, des systèmes de raies sensiblement équidistantes.

De l'action de l'oxygène sur certaines infusions végétales ; par M. L'ABBÉ LABORDE.

J'ai fait une expérience qui peut avoir une grande importance dans des questions difficiles que M. Pasteur a résolues, et qui cependant reviennent sans cesse en discussion. Voici en quoi elle consiste.

De chaque côté d'un ballon de verre, on étire à la lampe un tube à travers lequel on fait passer un fil de platine, puis on fond le verre sur le platine. On a ainsi deux fils métalliques qui pénètrent dans le ballon, et présentent au dehors leurs extrémités opposées. On remplit le ballon, aux deux tiers, d'une décoction de plantes, puis on étire le goulot à la lampe. On fait bouillir le liquide pendant quelque temps, puis on fond l'extrémité du tube, pour fermer hermétiquement le ballon. Ayant trouvé difficile de faire cette dernière opération pendant que la vapeur traversait le tube, j'ai enveloppé de la flamme soufflée l'extrémité ouverte, et, faisant cesser l'ébullition, j'ai fondu cette extrémité, en sorte que l'air qui a pu rentrer avait dû traverser la flamme ardente du chalumeau.

On voit de suite que les fermetures sont complètes lorsque

l'ébullition recommence d'elle-même, et qu'elle continue pendant quelque temps dans le vide produit par la condensation de la vapeur.

Une partie de la précédente décoction, séparée d'avance et laissée à l'air libre, présentait, au bout de cinq à six jours, des plaques de moisissures qui se sont multipliées à la surface. Rien de semblable ne s'est montré dans le ballon, et, au bout d'un mois, le liquide qu'il contenait présentait encore la même apparence.

J'ai mis alors les fils de platine en contact avec les pôles d'une pile de 60 petits éléments, et j'ai fait naître dans l'intérieur du ballon environ 2 centimètres cubes d'oxygène. Une expérience préalable, faite sous une petite éprouvette, avec une décoction semblable, m'avait montré qu'avec la pile et le temps employés, je devais obtenir à peu près 2 centimètres cubes d'oxygène. Après cinq jours, le liquide ayant toujours la même apparence, j'ai introduit, encore à l'aide de la pile, 2 centimètres d'oxygène dans le ballon, et j'ai renouvelé cette opération tous les cinq jours pendant un mois, sans qu'aucun changement se soit manifesté. Alors j'ai brisé le tube, et, au bout de dix jours, quelques groupes de moisissures se sont montrés sur le liquide; la décomposition a continué ensuite, mais plus lentement que dans les décoctions fraîches qui n'avaient pas subi le même traitement.

Rien ne prouve mieux, ce me semble, l'impuissance de l'oxygène à produire la fermentation, que cette expérience, où, mis en contact à plusieurs reprises avec un liquide fermentescible, il n'y détermine aucun changement sensible. Cette impuissance est d'autant plus remarquable que, dans cette circonstance, l'oxygène possède une activité particulière, puisqu'il est sous la forme d'ozone, c'est-à-dire à l'état naissant.

Sur la question de l'assimilation de l'ammoniaque par la levûre;
par M. Griessmayer.

ıclaux a confirmé l'assertion de M. Pasteur, en opposi-

tion à l'opinion de M. Liebig, à savoir, que le champignon de la levûre, lors de la fermentation, peut emprunter aux sels ammoniacaux l'azote nécessaire à sa vie.

A ce sujet, M. Liebig a répondu qu'il y avait là erreur : que l'on ne retrouvait plus, après la fermentation de la liqueur, l'ammoniaque qu'on y avait ajoutée à dessein, par la raison que la méthode employée par M. Pasteur, d'après M. Boussingault, qui consiste à faire bouillir la liqueur avec la magnésie calcinée pour en dégager l'ammoniaque, n'est pas propre à cet objet; qu'au contraire, en présence des phosphates, l'ammoniaque était précipitée sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette manière de voir n'est pas juste. Lorsqu'on met du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau et qu'on le chauffe avec de la magnésie calcinée, l'ammoniaque est chassée. Il y a plus, le phosphate ammoniaco-magnésien, chauffé tout seul avec de l'eau, et sans qu'on y ajoute de la magnésie calcinée, laisse dégager au bout de quelques minutes l'ammoniaque qui s'y trouvait à l'état de combinaison.

Il faut donc reconnaître que la manière de voir de M. Pasteur sur le pouvoir nutritif des sels ammoniacaux reste intacte.

Sur un procédé de peinture décorative sur étain; par M. C. Daniel.

... On prend une feuille d'étain aussi mince que possible et par conséquent d'une grande flexibilité. On l'étend sur un fond dur et lisse, par exemple sur une glace ou sur un verre épais, en ayant le soin de mouiller la surface de la glace pour faciliter l'étendage et le maintien de la feuille d'étain. Cette feuille constitue alors une surface très-lisse, sur laquelle on effectue la peinture à l'huile à ton uni ou décoratif, comme sur les murailles ou sur les boiseries. On laisse sécher, on vernit, et cette peinture enlevée de la glace avec son doublage d'étain est prête à être transportée de l'atelier dans le bâtiment pour y être appliquée.

Ce nouveau produit décoratif se transporte en rouleau comme le papier de tenture; mais il diffère essentiellement de ce dernier, car la peinture sur l'étain est à l'huile, avec toutes les variétés et tous les attributs du décorateur. Le fond ou l'étain de doublage constitue une surface hydrofuge, et enfin l'étain, à cause de son extrême flexibilité, épouse toutes les moulures et les contours les plus variés.

Avant l'application de la peinture-étain, on étend, sur la muraille ou la boiserie, sur l'objet ou la surface qu'on veut décorer une mixtion hydrofuge; c'est alors que le poseur découpe la peinture-étain et l'applique en lui faisant suivre tous les contours creux ou en relief des moulures et ornements de sculpture sur bois, sur plâtre ou sur pierre.

La peinture-étain peut remplacer également la dorure; on applique à l'atelier l'or sur la feuille d'étain, avec l'apprêt ordinaire, on laisse sécher, on découpe la dorure-étain, et le poseur, après avoir étendu de la mixtion hydrofuge sur les baguettes ou ornements à décorer, y applique les découpures de la dorure-étain.

L'avantage de la dorure-étain, comparativement à la dorure ordinaire sur métaux, c'est d'être rebelle à toute oxydation. On sait, en effet, que la dorure ordinaire sur les métaux, et notamment sur le zinc, se pique rapidement.

M. Dumas a été intéressé, comme toutes les personnes qui les ont examinés, par les spécimens remarquables de peinture sur étain qui sont mis sous les yeux de l'Académie. Il met d'autant plus d'importance à voir une industrie de ce genre se développer, qu'elle a pour elle la sanction d'une bien longue pratique, sous une forme un peu différente, il est vrai. Les Chinois emploient, en effet, la peinture sur étain pour leurs meubles ou laques, et le plus souvent ce que l'on prend sur ces objets pour des dorures, n'est autre chose que la feuille d'étain donnant le brillant métallique, recouverte d'un vernis jaune donnant la couleur de l'or.

Sur un nouveau mode d'impression sur étoffes, au moyen des précipitations métalliques; par M. E. Vial.

J'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, il y a quelques années, plusieurs procédés de gravure et de reproduction de gravures, fondés, le premier sur les précipitations métalliques, le second sur les transports, et le troisième sur de nouveaux phénomènes électro-chimiques; aujourd'hui, j'ai l'honneur de lui présenter un nouveau procédé d'impression sur étoffes, entièrement basé sur les précipitations métalliques.

Si l'on trempe dans une solution d'azotate d'argent, par exemple, un tissu quelconque de coton, de fil, de soie ou autre, et que, après l'avoir essoré légèrement, on applique par-dessus une pièce de monnaie ou mieux un cliché de zinc, de plomb ou de cuivre, on voit, dès que le contact a lieu et dans les parties les plus fines, l'azotate décomposé, l'argent immédiatement précipité sous forme d'une poudre noire, représentant dans ses moindres détails l'image fidèle, nette, indélébile et adhérente au tissu, d'une manière si parfaite et avec une telle solidité qu'elle ne disparaît qu'avec lui. Autant de fois on posera le cliché sur le linge humide, autant de fois l'impression s'en fera, instantanée et irréprochable, car elle n'est point le résultat d'un encrage, mais bien celui d'un phénomène chimique se manifestant au simple contact entre le sel et le cliché, et quelles que soient d'ailleurs la finesse ou l'étendue des points de contact. Quant au dépôt, il se fait avec une telle intensité, qu'il gagne de proche en proche jusqu'à traverser l'étoffe. Il suffit alors d'un simple lavage à l'eau pour enlever au tissu le sel non décomposé.

La durée du tirage peut être comparée à celle de la typographie, mais la taille-douce peut aussi s'imprimer de la sorte. Dans ce cas particulier, la pression du linge humide s'exerçant sur toute la planche, parties taillées ou non, on comprend que l'étoffe deviendrait uniformément noire; on doit donc recourir à un artifice pour protéger la surface et n'imprimer que les tailles. La galvanoplastie offre un moyen facile de résoudre le

problème : il faut tout simplement argenter la surface des planches de cuivre, car l'argent ne se précipite pas lui-même, et réserver les tailles; pour les planches d'acier, réserver au contraire la surface, car l'acier ne précipite pas l'argent, et cuivrer les tailles. Au tirage, le fond de la gravure, qui est resté ou devenu cuivre, précipitera le sel d'argent dans le tissu avec une exactitude et une solidité surprenantes. Il suffit d'une mince pellicule d'argent dans le premier cas, ou de cuivre dans le second, pour obtenir ce résultat.

La teinte de l'impression peut varier à volonté, du gris le plus clair au noir le plus vif, suivant les proportions du sel d'argent et suivant les métaux qui servent à le précipiter. En général, elle est d'autant plus noire que le métal a plus d'affinité pour l'oxygène et qu'il s'éloigne le plus de l'argent sous ce rapport.

Les étoffes de coton, de fil, de soie, de laine, le papier et, en un mot, tous les tissus que l'on peut imprégner se prêtent à ce nouveau genre d'impression. Un léger apprêt de l'étoffe favorise l'opération; plus le tissu est fin ou serré, plus il est essoré sans être sec, et meilleurs sont les résultats : la soie donne les plus beaux produits.

Pour employer un terme de teinture, la couleur est *grand teint* et résiste à tous les lavages alcalins ou acides, et l'impression se fait avec une fidélité et une pureté qui sont inconnues jusqu'à ce jour dans l'impression des tissus. La reproduction des monnaies présente, en outre, cette particularité remarquable, témoignage de la délicatesse du procédé, que l'impression correspond par son modelé aux différentes parties en relief de la pièce, suivant leur degré d'oxydation ou de pression.

Quant au procédé en lui-même, il est simple, facile, et si familiarisé qu'on soit avec les réactions chimiques, il ne laisse pas que de surprendre, tant il semble étrange de voir apparaître sur un linge blanc une image noire, sans encrage du cliché.

Sur un aldéhyde-alcool; par M. AD. WURTZ.

. propose de faire connaître dans cette note un corps

qui me paraît appartenir à un nouveau type en chimie organique, du moins parmi les corps dont la constitution est parfaitement connue. C'est un dérivé de l'aldéhyde, qui joue à la fois le rôle d'aldéhyde et le rôle d'alcool. Le nouveau corps est un polymère (1) de l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O, et sa composition est représentée par la formule $C^4H^8O^2$. Voici dans quelles circonstances il prend naissance :

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'aldéhyde pure, d'eau et d'acide chlorhydrique, la liqueur, d'abord incolore, prend, au bout de quelques jours, une teinte fauve d'autant plus foncée que la proportion d'acide chlorhydrique est plus considérable. Il convient de prendre, pour 1 partie d'aldéhyde, 1 partie d'eau au moins et 1 partie d'acide chlorhydrique à 21 degrés Baumé.

On mélange d'abord l'aldéhyde avec l'eau refroidie à zéro; on place le liquide dans un mélange réfrigérant, et l'on y ajoute peu à peu l'acide chlorhydrique refroidi lui-même à — 10 degrés. Quand la température est maintenue très-basse, le liquide ne se colore pas, et se prend quelquefois en une masse de cristaux de paraldéhyde. Il se liquéfie de nouveau au-dessus de zéro, et se colore peu à peu lorsqu'il est abandonné à lui-même. Dès qu'il a pris une teinte fauve et que l'odeur de l'aldéhyde et de la paraldéhyde se font sentir plus faiblement, on neutralise le liquide en y ajoutant des cristaux de carbonate de soude, et on l'agite ensuite à plusieurs reprises avec de l'éther. La solution éthérée, distillée au bain-marie, laisse un liquide transparent, légèrement coloré, qui devient sirupeux par le refroidissement. Lorsqu'on distille ce produit dans le vide, il abandonne d'abord de l'éther, puis de l'eau, puis il passe, entre 90 et 105 degrés, sous une pression de 2 centimètres de mercure, un liquide parfaitement incolore, qui demeure fluide aussi longtemps qu'il est chaud, mais qui, après le refroidissement, prend la consistance et la parfaite transparence du sirop de sucre le plus épais. Ce corps est l'aldéhyde-alcool, qui fait

(1) Les corps isomères qui ont la même composition centésimale, mais des molécules de poids différent, comme les carbures d'hydrogène C^4H^8, et C^2H^4, sont polymères. P.

l'objet de cette note, et que je nommerai par abréviation *aldol.*

Ce corps est tellement visqueux à zéro, qu'on peut retourner le tube qui le renferme sans qu'il s'écoule. Lorsqu'on le chauffe doucement, il devient fluide comme de l'eau, et ce n'est que quelques heures après le refroidissement qu'il reprend entièrement sa consistance visqueuse. Sa densité à zéro est égale à 1,1208; à 16 degrés, elle est égale à 1,1094; à 49°,6, elle est égale à 1,0819.

Il est fortement réfringent. Son indice de réfraction pour le rayon jaune est $n_j = 1,458$; pour le rayon rouge, il est $n_r = 1,455$. Sa saveur est forte, à la fois aromatique et amère. Il se mêle en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Il se dissout aussi dans l'éther. Lorsqu'il est pur, il donne avec l'eau une solution limpide.

Il supporte sans altération sensible une température de 100 degrés. Sous une pression de 2 centimètres, il passe à la distillation vers 90 degrés; mais lorsqu'on le chauffe au delà de 100 degrés, à la pression ordinaire, il se décompose, à partir de 135 degrés, en aldéhyde crotonique et en eau. A 150 degrés, il ne reste dans le vase qu'une petite quantité d'un liquide visqueux à peine coloré. Lorsqu'on chauffe brusquement, la décomposition commencée continue d'elle-même pendant quelques instants, sans le secours de la chaleur, avec de petits pétillements.

L'aldéhyde crotonique ainsi obtenue présente l'odeur caractéristique, le point d'ébullition de 103 degrés et la composition du produit obtenu par M. Kékulé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde à chaud. Il est probable que, dans cette réaction, la formation de l'aldéhyde crotonique est précédée de celle du corps visqueux, qui se déshydrate à la température de l'ébullition de l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^4H^8O^2}_{\text{Aldol.}} = \underbrace{C^4H^6O}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + H^2O.$$

L'aldol réduit énergiquement le nitrate d'argent ammoniacal, en formant un beau miroir. Il réduit de même la liqueur cupropotassique, avec formation d'un précipité rougeâtre qui est

de l'oxyde cuivreux enveloppé d'une matière résineuse. On élimine facilement celle-ci par des lavages à l'alcool et à l'éther.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide acétique cristallisable, l'aldol se dédouble en aldéhyde crotonique et en eau.

Chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie avec trois fois son poids d'acide acétique anhydre, il s'y combine. Le produit traité par l'eau froide laisse précipiter un corps oléagineux dont le poids a été, dans une expérience, sensiblement double de celui de l'aldol employé. Distillé immédiatement dans le vide, ce produit a abandonné d'abord une certaine quantité d'acide acétique anhydre, puis s'est séparé en deux acétates, l'un bouillant de 100 à 110 degrés, sous la pression de 2 centimètres, l'autre bouillant de 150 à 160 degrés. A 160 degrés, il n'est resté qu'une très-petite quantité d'un produit épais.

L'acétate qui avait passé dans le vide de 100 à 110 degrés est un liquide incolore, sensiblement neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et dont la composition répond à la formule $C^4H^7O(C^2H^3O^2)$. Chauffé avec l'eau à 100 degrés, il se dissout, en se dédoublant, avec formation d'acide acétique. Chauffé avec l'eau de baryte à 100 degrés, il donne de l'acétate de baryte, en même temps que des flocons jaunes de nature résineuse se séparent du liquide. C'est probablement de la résine d'aldéhyde qui se forme dans cette circonstance par l'action de l'excès d'alcali.

L'acétate qui passe dans le vide de 150 à 160 degrés a donné à l'analyse des nombres qui répondent à la formule $C^4H^6(C^2H^3O^2)^2$. Celle-ci représente le diacétate d'aldéhyde crotonique. Ce corps peut prendre naissance par fixation des éléments de l'acide acétique anhydre sur l'aldéhyde crotonique, produit par la déshydratation de l'aldol. Il pourrait aussi dériver d'un triacétate d'aldol, lequel, par l'action d'une température élevée, se dédoublerait en acide acétique et diacétate d'aldéhyde crotonique

$$\underbrace{C^4H^7(C^2H^3O^2)^3}_{\text{Triacétate d'aldol.}} = C^2H^4O^2 + \underbrace{C^4H^6(C^2H^3O^2)^2}_{\text{Diacétate d'aldéhyde crotonique.}}.$$

On a cru remarquer, en effet, que les produits les moins vo-

latils résultant de l'action de l'acide acétique anhydre sur l'aldol subissent à chaque distillation une décomposition partielle, en perdant de l'acide acétique.

Quoi qu'il en soit, l'acétate dont il s'agit est un liquide épais, jaunâtre, tachant le papier comme une huile fixe, mais d'une manière passagère, insoluble dans l'eau, et cédant de l'acide acétique à ce liquide lorsqu'on le chauffe avec lui. Saponifié par la baryte, il se dédouble en donnant le corps résineux jaune dont il a été question plus haut, et sensiblement deux molécules d'acide acétique pour une molécule d'acétate huileux.

L'acide nitrique attaque l'aldol avec une énergie extrême. Lorsqu'on a modéré la réaction d'une certaine quantité d'eau, on peut constater, au nombre des produits volatils entraînés par les gaz qui se dégagent, une petite quantité d'aldéhyde ordinaire. L'addition d'une trop grande quantité d'eau, en présence d'une proportion insuffisante d'acide nitrique, détermine la formation d'une certaine quantité d'aldéhyde crotonique; en même temps, on voit la liqueur brunir. Au reste, l'oxydation de l'aldol par l'acide nitrique donne naissance à plusieurs acides. Indépendamment de l'acide oxalique dont la production a été mise hors de doute, on a obtenu d'autres acides qui seront décrits dans un travail ultérieur.

Soumis à l'action de l'amalgame de sodium, la solution d'aldol jaunit facilement et laisse déposer bientôt des produits résineux. En employant des liqueurs étendues que l'on refroidit à l'aide d'un mélange de glace et de sel et en ayant soin de neutraliser de temps en temps la liqueur avec l'acide chlorhydrique, on arrive à éviter, dans une certaine mesure, la formation des produits résineux. La liqueur aqueuse renferme alors en dissolution des produits que l'éther lui enlève et qui restent après l'évaporation de l'éther sous forme d'un liquide épais. Celui-ci peut être distillé presque entièrement, mais son point d'ébullition est compris entre des limites étendues. Il s'élève peu à peu de 190 à 300 degrés et au delà.

Au contact de l'acide iodhydrique concentré, l'aldol s'échauffe et laisse déposer des flocons qui se réunissent bientôt en

un liquide très-épais. Celui-ci est très-altérable, et brunit du jour au lendemain. On ne l'a pas analysé.

Le perchlorure de phosphore réagit très-énergiquement sur l'aldol, avec formation d'oxychlorure. Si l'on a soin de modérer la réaction, au commencement, en refroidissant, et de la compléter, à la fin, par une douce chaleur, le produit est un liquide incolore, mélange d'oxychlorure et d'un corps chloré, dont la composition est probablement représentée par la formule $C^4H^7Cl^3$. On a obtenu ce dernier en décomposant l'oxychlorure par des morceaux de glace. Il est resté un liquide incolore, épais, qu'il a été impossible de purifier. En effet, il se décompose lorsqu'on essaye de le distiller, même à une basse pression. Il se colore d'abord en bleu, brunit ensuite et finit par se charbonner. Il se décompose de même, lorsqu'on le distille avec de l'eau.

Les réactions que l'on vient de décrire ne laissent aucun doute sur le double caractère d'aldéhyde et d'alcool du nouveau corps. Celui-ci renferme donc un groupe aldéhydique CHO et un oxhydryle alcoolique. Si l'on considère son mode de formation et ses réactions, et surtout la facilité avec laquelle il se dédouble en aldéhyde crotonique et en eau, on est autorisé à lui attribuer la constitution qui serait exprimée par la formule suivante :

$$CH^3 - CH(OH) - CH^2 - CHO.$$

Pour qu'il se forme, il faut que deux molécules d'aldéhyde réagissent l'une sur l'autre. Sous l'influence déshydratante de l'acide chlorhydrique, l'atome d'oxygène et un atome d'hydrogène du groupe CHO forment de l'oxhydryle

$$CH^3\text{-}CHO \quad \text{devient} \quad CH^3\text{-}C(OH)'.$$

Mais l'atome de carbone de ce groupe perdant ainsi 2 atomicités, tend à se saturer de nouveau. Il arrache donc à une seconde molécule d'aldéhyde 1 atome d'hydrogène et se soude en outre à un des atomes de carbone de cette molécule,

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\{HO] \\ \quad C[H]H^2\text{-}CHO \end{array}}_{\text{2 molécules d'aldéhyde}} \quad \text{deviennent} \quad \underbrace{CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}CHO.}_{\text{1 molécule d'aldol.}}$$

Le corps complexe qui se forme ainsi, par une véritable synthèse, est donc aldéhyde au bout et alcool secondaire au milieu. Si telle est la constitution de l'aldol, le monoacétate qui a été décrit plus haut aurait la constitution suivante :

$$\underbrace{CH^3\text{-}CH(OC^2H^3O)\text{-}CH^2\text{-}CHO.}_{\text{Aldol monoacétique.}}$$

Ajoutons que la formule proposée pour l'aldol expliquerait de la manière la plus simple son dédoublement en eau et en aldéhyde crotonique,

$$\underbrace{CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}CHO}_{\text{Aldol.}} = \underbrace{CH^3\text{-}CH = CH\text{-}CHO}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + H^2O.$$

Ce corps n'est pas le seul produit de la condensation de l'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on prolonge assez l'action de cet acide pour que la liqueur prenne une teinte brune et un aspect opalin, et qu'après l'avoir neutralisée et épuisée par l'éther, on abandonne pendant quelques jours la liqueur sirupeuse qui reste après l'évaporation de l'éther au bain-marie, on voit des paillettes nacrées s'y former et augmenter peu à peu de manière à former une épaisse bouillie. On jette cette bouillie sur un filtre bien conique et l'on favorise l'écoulement de l'eau mère épaisse par l'action de la trompe ou de la machine pneumatique. Il reste sur le filtre une masse blanche molle que l'on comprime fortement à l'aide d'une bonne presse et que l'on soumet ensuite à la distillation dans le vide. Presque tout passe à 137 degrés sous une pression de 2 centimètres. Le produit distillé est incolore, très-épais, et présente à un très-haut degré le phénomène de la surfusion. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, qui le dissout néanmoins à l'ébullition. Cette solution laisse déposer par le refroidissement des cristaux. Ceux-ci ne fondent qu'à 155 degrés.

Ce corps est l'anhydride de l'aldol. Sa composition est représentée exactement par la formule $C^8H^{14}O^3 = (C^4H^7O)^2O$. Il prend naissance par l'union de deux molécules d'aldol, avec élimination d'une molécule d'eau.

Par son aptitude à former des combinaisons avec les acides

aussi bien que par ses propriétés réductrices, l'aldol se rapproche des sucres. Comme l'aldol, le glucose, qui jouit de propriétés réductrices si énergiques, est à la fois aldéhyde et alcool. Dans la formation du glucose et des composés analogues par les procédés de la nature, les aldéhydes jouent probablement un rôle important, en raison de la tendance que montre le groupe aldéhydique CHO à former de l'oxhydryle, et par suite à fixer l'hydrogène et le carbone d'une autre molécule. J'appelle l'attention sur ce nouveau mode de synthèse organique. On conçoit d'ailleurs que la plus simple des aldéhydes, l'aldéhyde formique H.CHO, puisse prendre naissance, dans les procédés de la végétation, par la réduction partielle d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acide carbonique

$$CO^2 + H^2O - O^2 = CH^2O,$$

et que la condensation de plusieurs molécules d'aldéhyde formique puisse donner naissance à des hydrates de charbon, à la fois alcools et aldéhydes, au même titre et par le même procédé que la condensation de deux molécules d'aldéhyde ordinaire produit de l'aldol.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Nouvelle méthode de préparation de la pepsine; par M. E. Scheffer, de Louisville.

M. Scheffer, tenant compte de l'action des solutions sursaturées de quelques sels alcalins neutres sur diverses substances protéiques, a essayé leur action sur la pepsine. Il a mélangé le liquide filtré obtenu par l'action de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique sur la muqueuse d'estomacs frais de porcs, avec une solution saturée de sulfate de soude, et a obtenu, par ce moyen, un précipité qu'il a recueilli sur un filtre, exprimé et séché. Une petite quantité de ce produit, dissoute dans l'eau à la faveur de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, avait la propriété de dissoudre l'albumine coagulée. Cette méthode pour obtenir la pepsine est des plus simples.

M. Scheffer appelle *pepsine sucrée* un mélange de pepsine et de sucre de lait triturés ensemble dans une proportion telle que 0gr,50 dissolvent 1gr,20 d'albumine coagulée. Il reproche, et avec juste raison, à l'amidon qu'on emploie en France de s'altérer facilement en s'humectant.

La pepsine peut être débarrassée du phosphate de chaux et du mucus qu'elle retient en la dissolvant dans l'eau acidulée et en la précipitant de nouveau avec une dissolution de chlorure de sodium. Mais pour priver complétement la pepsine de sel marin, il faut la plonger, desséchée, dans de l'eau pure. Cette opération demande à être faite rapidement, car la pepsine se gonfle et perd de sa ténacité ; on obtient alors une pepsine qui se dissout dans l'eau acidulée et donne un liquide clair incolore que l'auteur appelle *pepsine purifiée*. L'alcool, il est vrai, pourrait être employé pour séparer le chlorure de sodium, mais la pepsine purifiée de la sorte possède moins de propriétés digestives que celle légèrement souillée de sel marin.

M. Scheffer a déterminé le *pouvoir digestif* de la pepsine en déterminant la quantité d'albumine dissoute en un temps et une température donnés. Dans des essais comparatifs, M. Scheffer a trouvé qu'une solution contenant 6 gouttes d'acide chlorhydrique par 30 grammes d'eau à la température de 35 à 38 degrés centigrades était la plus active. 0g,05 de *pepsine purifiée* dans 125 grammes d'eau acidulée peuvent dissoudre jusqu'à 400 grammes d'albumine coagulée en dix-huit heures à 20 degrés centigrades. Le même mélange dissout jusqu'à 500 grammes d'albumine coagulée en six heures à la température de 40 degrés centigrades.

0g,50 de *pepsine sucrée* dissolvent 120 grammes d'albumine coagulée en cinq heures à 40 degrés centigrades.

M. Scheffer a observé que la présence du chlorure de sodium influe sur le pouvoir digestif de la pepsine. Une quantité de sel marin ne dépassant pas celle de la pepsine purifiée est favorable à l'action dissolvante de celle-ci ; mais une proportion supérieure diminue ce pouvoir.

Pour la stabilité, l'auteur a observé que les solutions aqueuses de la pepsine se décomposent rapidement, surtout pendant les temps chauds, et que l'addition de quelques gouttes d'acide

chlorhydrique les conserve, mais qu'au bout d'un certain temps les solutions avaient perdu leur pouvoir dissolvant.

La *pepsine liquide* conserve plus longtemps ce pouvoir quoique considérablement affaibli. La *pepsine purifiée* aussi bien que la *pepsine sucrée*, examinées douze mois après leur préparation, n'avaient rien perdu de leurs propriétés dissolvantes sur l'albumine; la seule différence que l'auteur a constatée consiste dans une solubilité plus lente de la pepsine sèche dans l'eau acidulée.

Quant à l'action de la pepsine sur le lait, M. Scheffer a calculé d'après ses recherches comparatives qu'une partie de pepsine coagule jusqu'à 80,000 parties de lait. Le succès de ces expériences dépend de la température surtout. Ainsi le meilleur moyen est d'ajouter la pepsine au lait froid puis de le chauffer lentement. (*Amer. Journ. Pharm.*)

Sur la préparation des pilules de Blaud; par MM. Van de Velde et Van Melckebeke.

Les auteurs, après avoir passé en revue les différents procédés de préparation des pilules de Blaud, proposés par les pharmaciens belges, indiquent les conditions indispensables pour leur bonne confection et qui sont : 1° que le fer y soit et y reste à l'état de carbonate ferreux ; 2° qu'elles ne renferment que la quantité de sels strictement nécessaire pour qu'elles soient neutres; 3° qu'elles se désagrègent facilement quoique ayant une bonne consistance pilulaire.

La première condition n'est pas facile à remplir, le carbonate ferreux étant un composé extrêmement altérable, qui absorbe rapidement l'oxygène de l'air pour se transformer successivement en carbonate ferroso-ferrique, puis en hydrate d'oxyde magnétique et finalement en hydrate de sesquioxyde.

Cette transformation s'opère visiblement par un changement net dans la coloration. La masse, qui d'abord est blanchâtre, passe bientôt au vert, puis du vert au vert noirâtre, et finalement au brun.

Les pilules de carbonate ferreux devraient donc être blan-

ches, mais cet état est si fugace qu'on ne peut guère espérer de le maintenir dans les pilules. Les pilules vertes renferment du carbonate ferroso-ferrique, et peuvent être considérées comme remplissant suffisamment les conditions d'une bonne préparation. Il n'en est plus de même lorsqu'elles sont devenues noires ou brunes, car alors le carbonate ferreux s'est transformé en hydrate de sesquioxyde. Dans ces deux derniers cas, elles sont jugées moins propres à l'usage médical, en raison de leur plus faible dissolution dans les acides de l'estomac. C'est pour atténuer l'oxydation de ces pilules que les uns proposent d'incorporer dans la masse des substances qui entravent l'oxydation, comme le sucre et la gomme.

Quant aux deuxième et troisième conditions, il est évident que ces pilules ne doivent contenir que la quantité de sels strictement nécessaire pour qu'elles soient neutres, et avoir une consistance telle qu'elles soient facilement assimilables.

Après avoir conseillé d'employer de préférence le bicarbonate de soude au lieu de carbonate de potasse, et la poudre de gomme au lieu de poudre de guimauve et de réglisse, MM. Van de Velde et Van Melckebeke se sont arrêtés au procédé suivant. Au point de vue pratique, il est le plus facile, et au point de vue chimique, c'est celui qu'ils considèrent comme s'écartant le moins des conditions qu'on est en droit d'exiger d'une bonne préparation :

Sulfate ferreux.	180	grammes.
Bicarbonate de soude.. . . .	110	—
Eau	15	—
Glycérine	5	—
Miel	35	—
Gomme adragante	2	—
Gomme arabique.	25	—

Pour des pilules de $0^{gr},25$.

On pulvérise les sels; on mêle l'eau et la glycérine dans une marmite en fonte, on chauffe au bain-marie, on jette le mélange salin par cuillerée dans l'eau en remuant. Quand tout le sel a été introduit et qu'il ne dégage plus d'acide carbonique, on ôte du feu et on ajoute le miel, puis on incorpore les poudres de gomme mêlées.

Dans ces pilules les proportions de sels indiquées permettent d'obtenir exactement la double décomposition, et on a remplacé la poudre de guimauve par la poudre de gomme arabique; de plus on a ajouté une petite quantité de glycérine pour conserver à la masse la mollesse nécessaire.

Bien que la formule que nous venons d'indiquer soit préférable à toutes celles indiquées par les pharmaciens belges, nous croyons cependant devoir appeler l'attention des praticiens sur la formule de la pharmacopée française, qui est celle du docteur Blaud, et qui ne laisse rien à désirer. (*J. d'Anvers.*)

Sur un dissolvant de l'indigo bleu; par M. V. WARTHA.

MM. Aguair et Alex. Bayer ont montré qu'on peut purifier l'indigo par sa dissolution dans l'aniline. M. Wartha a expérimenté différents autres dissolvants.

L'essence de térébenthine de Venise dissout à l'ébullition l'indigotine avec la même coloration bleue que l'acide sulfurique. Par le refroidissement il se dépose de beaux cristaux tabulaires brillants, d'un rouge cuivré; ces cristaux peuvent facilement être débarrassés de leurs dissolvants par des lavages à l'éther ou à l'alcool. La paraffine dissout aussi l'indigo, mais avec une coloration rouge semblable à celle de la vapeur d'indigo, et présente le même spectre d'absorption. Les cristaux prismatiques, séparés par refroidissement, peuvent être purifiés par des lavages à la benzine. L'essence de pétrole dissout aussi l'indigo avec une couleur cramoisi; il en est de même du blanc de baleine. La stéarine enfin dissout l'indigo avec une coloration bleue.

Sur la présence de l'amygdaline et d'une nouvelle substance analogue à l'asparagine dans la vesce commune; par MM. RITTHAUSEN et KREUSLER.

En arrosant d'eau des vesces pulvérisées provenant de l'Attique, les auteurs remarquèrent l'odeur de l'acide cyanhydrique, et cet acide put être retrouvé par la distillation du mélange. Ils

en concluent que la vesce commune renferme de l'amygdaline, quoiqu'ils n'aient pas pu isoler ce principe.

500 grammes de vesces pulvérisées furent épuisés par 4 litres et demi d'alcool bouillant de 0,83 de densité ; le liquide alcoolique, distillé au huitième, fut additionné d'éther pour en séparer une matière gélatineuse. La solution décantée fut distillée et le résidu fut traité de nouveau par de l'éther. Il se sépara une couche jaune qui laissa déposer, après vingt-quatre heures, des cristaux ayant pour composition $C^8H^{16}Az^4O^6$; ce n'est donc point de l'amygdaline, mais un composé voisin de l'asparagine. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, plus à chaud, mais ne cristallise que dans l'alcool bouillant faible. L'alcool fort n'en dissout que peu.

Il est sans saveur et à réaction faiblement alcaline. Il ne donne pas de chloroplatinate bien défini. Les auteurs n'ont trouvé cette substance que dans la vesce de provenance grecque. (*Bull. Soc. chim.*)

Sur l'acide lutéique, matière colorante jaune des fleurs d'Euphorbia cyparissias ; par M. Hoehn.

Pour obtenir cette matière colorante, on épuise la fleur fraîche de la plante par de l'alcool à 60 degrés C. ; on distille pour retirer l'alcool, et dans l'extrait on verse du sous-acétate de plomb. Le précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une solution qui abandonne par l'évaporation des croûtes d'un vert jaunâtre ; le résidu des eaux mères, repris par l'alcool éthéré, en fournit une nouvelle quantité. On purifie cette substance par digestion avec de l'éther, pour lui enlever une résine verte et de la chlorophylle, et par cristallisation dans l'alcool éthéré, puis dans l'eau bouillante, additionnée de 4 p. 100 d'alcool.

Cette substance est en fines aiguilles jaunes, souvent agrégées en boules ; elle est inodore, amère, astringente, fusible à 273 degrés, et se sublime à 220 degrés en flocons cristallins. Elle se dissout dans 11,000 parties d'eau froide, dans 3,400 parties d'eau bouillante, dans 23,7 parties d'alcool absolu froid et dans 272 parties d'éther. Elle possède les caractères d'un acide, et réduit la solution d'azotate d'argent et la liqueur de Fehling. Elle ne ne pas de glycose par les acides étendus. (*Soc. chim.*)

Lotion contre les crevasses; par M. le Dr **Bouchut.**

Azotate de plomb.	10	grammes.
Azotate de fer	10	—
Teinture de cannelle. . . .	15	—
Eau.	500	—

On fait dissoudre. Pour lotions contre les crevasses de la peau.

Pilules antilaiteuses; par MM. **Bouchut** et **Desprès.**

Acétate de soude pulvérisé.	20	grammes.
Camphre pulvérisé	8	—
Nitrate de potasse pulvérisé.	8	—
Rob de sureau.	Q. S.	

Pour 120 pilules. On en donne deux matin et soir pour faire cesser la sécrétion du lait. — Alimentation peu abondante.

Pommade contre l'acné.

Soufre sublimé et lavé.	4	grammes.
Acide tannique pulvérisé.	4	—
Hydrolat de laurier-cerise	5	—
Axonge récente	50	—

Mêlez. En frictions, matin et soir, contre diverses espèces d'acné. — Boissons amères; purgatifs répétés.

Poudre tonique astringente; par M. le Dr **Guipon.**

Sous-nitrate de bismuth. . . .	10	grammes.
Colombo pulvérisé	5	—
Diascordium.	2	—

Pour 10 paquets. Un paquet avant chacun des deux principaux repas pour combattre la dyspepsie gastro-intestinale avec flatulence, borborygmes et diarrhée. Régime régulier.

(*Union médic.*)

T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 3 JUILLET 1872.

Présidence de M. Stan. Martin.

A l'occasion du procès-verbal de la séance précédente, M. Marais proteste contre les conclusions que M. Vuaflart a cru pouvoir tirer de sa note sur l'eau de fleurs d'oranger. Il résulte des observations très-nombreuses et très-soignées qui ont été faites en 1863 par la commission chargée d'étudier les eaux distillées en vue de la révision du Codex, que l'eau de fleurs d'oranger préparée à la vapeur présente, sur celle qui est préparée à feu nu, des avantages incomparables, et que sa conservation est, d'ailleurs, tout aussi facile et tout aussi certaine.

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stan. Martin sur un échantillon de quinquina rouge de Bogota. Cette écorce est renvoyée à l'examen de M. Planchon.

M. Duval, pharmacien à Versailles, nommé membre correspondant, adresse ses remercîments à la Société.

M. Louis Créteur, secrétaire de la Société de pharmacie de Bruxelles, demande à être compris parmi les candidats au titre de membre correspondant étranger et envoie à l'appui de sa candidature les deux brochures suivantes :

1° De l'Hygiène sur les champs de bataille ;

2° Lois et règlements de la Société de pharmacie de Belgique. La demande de M. Créteur est renvoyée à la commission précédemment nommée pour les correspondants étrangers.

M. Lejeune, pharmacien de la marine à Brest, envoie dix exemplaires d'une thèse qu'il vient de soutenir sur l'alcoométrie, ainsi qu'un alcoomètre nouveau présentant sur sa tige les coefficients de correction applicables à chaque température. M. Lejeune demande que son travail soit admis à concourir pour le prix des thèses de la Société de pharmacie de Paris.

La correspondance imprimée comprend les pièces suivantes :

Recherches sur les huiles d'ensimage des laines, par M. Labiche, pharmacien à Louviers. —(Renvoyé à M. Mayet.)

Les Bulletins des Sociétés de pharmacie de Bordeaux, de Bruxelles, d'Anvers, de Lisbonne, de Madrid, de Philadelphie

Le journal anglais de la Science appliquée, de M. Simmonds.

M. Méhu présente un échantillon de tartrate acide de protoxyde de fer, inaltérable à l'air et à la lumière. Ce sel sert à préparer le tartrate double de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque.

M. Bourgoin rend compte de ses recherches sur la scille. Il passe en revue les divers travaux qui ont été publiés sur ce sujet, notamment ceux de Vogel, de Tilloy et de M. Marais.

M. Jungfleisch dit qu'il a obtenu artificiellement en quantité considérable l'acide racémique; il chauffe en vase clos de l'acide tartrique ordinaire à 175 degrés. En ajoutant dans les tubes deux équivalents d'eau, on obtient un rendement qui peut s'élever à plus de 80 p. 100.

M. Boudet entretient la Société des travaux de l'Académie de médecine. Il rappelle que, sur sa proposition, l'Académie a nommé une commission chargée d'étudier certains produits très-actifs, tels que l'aconitine et la digitaline, produits qui, sous un même nom, présentent aujourd'hui des différences d'action très considérables.

M. Boudet appelle ensuite l'attention de la Société sur l'Association française pour l'avancement des sciences. Cette Association a surtout pour but d'encourager le développement d'établissements scientifiques dans les grands centres. Un premier congrès aura lieu cette année à Bordeaux.

M. Stan. Martin indique un procédé très-simple qui lui a permis de préparer une grande quantité d'albumine sèche. A la suite de cette communication, M. Boudet rappelle que, par un procédé analogue, la viande fraîche peut être réduite en une poudre sèche qui peut ensuite, au contact de l'eau, donner un bon produit alimentaire.

A quatre heures, la Société se forme en comité secret pour entendre la lecture du rapport de M. Lefranc sur la candidature de M. Frédéric Wurtz, comme membre résidant. L'élection aura lieu dans la prochaine seance.

La séance est levée à quatre heures et un quart.

TOXICOLOGIE.

Empoisonnements par l'acide phénique (1).

Les journaux médicaux anglais renferment plusieurs cas d'empoisonnement par l'acide phénique.

Dans le *Pharmacy journal and transactions* on rapporte le cas d'un homme qui fut trouvé mort dans son lit. Il avait voulu, comme c'était son habitude, instiller dans une dent malade une goutte d'acide phénique, au moyen d'un tube de caoutchouc plongeant dans une bouteille d'acide phénique; il est mort empoisonné, soit par inhalation, soit après avoir avalé de ce liquide.

Machin (*Med. Times and Gaz.*) rapporte l'histoire de trois femmes atteintes de la gale, qui furent frottées chacune avec deux onces d'acide phénique (de Calvert pour désinfection). Toutes trois furent prises de douleurs violentes, de cuisson, mais sans vésication, de céphalalgie, de vertiges, puis de perte de connaissance, de prostration, de respiration spasmodique. L'une d'elles, âgée de soixante ans, mourut au bout de deux heures et demie; sa fille, épileptique, âgée de vingt-trois ans, revint à elle, mais mourut au bout de cinquante heures, avec des symptômes de congestion pulmonaire; la troisième reprit connaissance au bout de quatre heures, ne se plaignant que d'une vive douleur de cuisson; la peau se desquama plus tard; elle guérit.

Harrison (*Lancet*, july) fait l'histoire d'un suicide par l'acide phénique; la mort arrive au bout de quelques heures, précédée de perte de connaissance, de nausées, de respiration stertoreuse, de contraction des pupilles, d'intermittence du pouls, de pâleur de la langue et de la gorge; l'haleine exhalait une forte odeur d'acide phénique. A l'autopsie, on trouva la muqueuse œsophagienne grise, facile à déchirer; la muqueuse

---

(1) *Annales d'hygiène publique.*

de l'estomac et de la première portion du duodénum grise, corrodée; celle de la portion inférieure du duodénum et du commencement du jéjunum fortement injectée; le reste du tube digestif et les organes thoraciques sains; le cerveau légèrement hyperémié; tous les organes avaient une odeur d'acide phénique très-prononcée. Le sang n'était pas coagulé au bout de cinq jours.

Dans le cas de Lawson Tait (*Med. Times and Gaz.*), il s'agit d'un cas où l'acide phénique fut appliqué sur une vaste plaie; il y eut diminution et affaiblissement considérable du pouls, abaissement de la température; le malade fut sauvé, mais avec peine.

Sutton (*Med. Times and Gaz.*) rapporte le fait d'un aliéné, âgé de quarante-trois ans, qui avala par erreur une once d'acide phénique; il y eut aussitôt pâleur, perte de connaissance; au bout de cinq minutes, pouls petit, rapide, intermittent; myosis, respiration stertoreuse, haleine exhalant une forte odeur d'acide phénique, pâleur livide des lèvres et des doigts, mort au bout d'une heure et demie. A l'autopsie, la peau de l'angle de la bouche est décolorée et comme ratatinée; la muqueuse buccale blanche, la langue sèche; la muqueuse de l'estomac et du duodénum enflammée, brunâtre, parsemée çà et là de taches blanches, sèches; les autres organes ne présentaient nulle altération qu'on pût rapporter à l'action du toxique.

Dans un premier cas de Pinkham (*Med. and surg. Report*), il s'agit d'un enfant de dix-huit mois qui avala deux cuillerées à café d'acide phénique ordinaire; les symptômes et les lésions cadavériques sont les mêmes que ceux observés dans le cas de Sutton.

Pinkham rapporte en outre l'histoire d'une dame de vingt ans, qui prit un lavement avec 145 grammes d'acide phénique, destiné à détruire des ascarides. Il y eut aussitôt du délire, des convulsions, perte de connaissance, peau froide et humide, pouls faible, myosis, respiration stertoreuse; sous l'influence d'évacuations alvines répétées et de l'administration d'excitants, ces symptômes se dissipèrent assez rapidement; pendant plusieurs heures, l'urine rendue par cette dame exhalait une

odeur particulière, mais qui n'était pas celle de l'acide phénique.

Comme contre-poison de l'acide phénique, Calvert (*Med. Times and Gaz.*) conseille l'huile d'olive ou d'amandes, mêlée à l'huile de ricin. Des frictions d'huile enlèvent parfaitement l'acide phénique de la surface du corps. (*Jahresb.* de Virchow et Hirsch.)

Les docteurs Jeffreys et John Hainworth racontent qu'un homme de soixante-cinq ans se donna la mort au moyen de l'acide phénique. Au bout de vingt minutes, l'insensibilité était complète et la respiration très-bruyante.

La bouche et le gosier sont remplis d'un mucus dont on facilite l'expulsion en tournant un peu le sujet sur le côté; trois taches allongées sillonnent le menton. Pupilles contractées. Pouls entre 40 et 50; la bouche et le gosier se remplissent de nouveau et rapidement de mucus qu'on est encore obligé d'enlever. M. Hainworth, appelé à l'instant, accourt aussitôt, mais la mort est prochaine; la respiration se suspend de temps à autre et est plusieurs fois ramenée. Les battements du cœur ne s'entendent plus. La mort a lieu une demi-heure après, environ cinquante minutes après l'ingestion du poison.

Autopsie vingt-huit heures après la mort. Forte odeur d'acide phénique dans la chambre. Cadavre offrant les signes généraux de la mort par suffocation. Lignes brunâtres sur le menton, partant des commissures des lèvres.

Épithélium uniformément blanc, dur, ferme et rugueux sur la langue, l'épiglotte, le pharynx et l'œsophage. L'estomac renferme 120 grammes environ d'un liquide épais, trouble, contenant les produits de la digestion et répandant une forte odeur d'acide phénique. L'épithélium ici aussi est durci et blanchi; sous l'influence d'un contact prolongé avec le caustique, il s'est ratatiné en petites masses granuleuses et se laisse facilement enlever avec le scapel. Les plis de la muqueuse stomacale sont extraordinairement indurés et saillants. Toutes ces lésions s'arrêtent au pylore, qui semble avoir été la limite extrême de l'action locale du poison.

Le larynx, la trachée et les bronches sont littéralement remplis d'un mucus transparent, strié de sang; tache blanche de

un pouce et demi de diamètre, se détachant facilement sous forme d'une membrane élastique et siégeant sur le péricarde, à la base du ventricule droit. Cœur flasque et un peu graisseux; cavités droites vides; cavités gauches contenant un peu de sang fluide. Foie répandant une odeur sensible d'acide phénique; tout à fait sain. Reins graisseux et granulés, émettant lorsqu'on les coupe une odeur mélangée d'urine et d'acide phénique. Congestion et aspect noirâtre de tous les viscères.

L'analyse chimique du contenu de l'estomac y démontre la présence de l'acide phénique. La quantité de ce caustique ingérée est évaluée à environ une ou deux cuillerées à soupe, c'est-à-dire 15 ou 30 grammes.

Ce fait démontre que, à la suite de l'ingestion d'une quantité toxique d'acide phénique, les principaux phénomènes qui se produisent sont les suivants :

1° Cautérisation superficielle des parties avec lesquelles la substance est mise en contact, d'où état rugueux et blanchâtre de l'épiderme ou de l'épithélium des parties supérieures du tube digestif; dans l'estomac, le contact du poison étant plus prolongé, la cautérisation de la muqueuse est plus profonde, et l'épithélium s'enlève en petites masses granuleuses.

2° L'irritation produite par l'acide sur une large surface muqueuse fortement innervée par le nerf vague détermine, au moyen de ce nerf, des actions réflexes sur des organes plus éloignés et surtout sur les poumons, qui se congestionnent et se remplissent d'un mucus sécrété en grande quantité. Ainsi se produit une asphyxie mortelle en une heure. (*Medical Times and Gazette* et *Lyon médical.*)

REVUE MÉDICALE.

Recherches sur les propriétés de divers principes immédiats de l'opium; par M. Rabuteau.

Les beaux travaux de M. Cl. Bernard sur les alcaloïdes de

l'opium nous ont appris qu'il existait des différences notables entre ces divers principes expérimentés chez les animaux. Ils ont démontré que trois d'entre eux seulement étaient soporifiques (la narcéine, la morphine et la codéine); qu'ils étaient tous toniques à haute dose et à des degrés divers, qu'ils étaient tous convulsivants, excepté la narcéine. Il était intéressant d'étudier ces mêmes principes comparativement chez l'homme et chez les animaux, non-seulement au point de vue de leurs propriétés soporifiques et de leur énergie, mais au point de vue de leurs effets analgésiques et anexosmotiques; car nous employons l'opium plus souvent pour calmer la douleur et arrêter les flux intestinaux que pour procurer le sommeil.

Mes expériences, qui sont au nombre de près de 150, ont été faites sur l'homme sain ou malade, sur les chiens, les lapins et les grenouilles. J'ai étudié non-seulement les six principaux alcaloïdes de l'opium, mais l'acide méconique et la méconine. Ces diverses substances étaient tantôt ingérées dans le tube digestif, tantôt injectées dans le tissu cellulaire sous-cutané.

Thébaïne. — D'après M. Cl. Bernard, la thébaïne est la plus toxique des bases de l'opium chez les animaux. Cette proposition, qui est éminemment vraie, ne s'applique pas à l'homme, qui peut ingérer sans danger 10 ou 15 centigrammes de chlorhydrate de thébaïne. A la suite de cette première donnée, j'ai constaté que cette substance, introduite par la méthode hypodermique, chez des malades atteints de névralgies, était analgésique autant que la morphine. Je me suis assuré qu'elle n'était pas anexosmotique, c'est-à-dire qu'elle n'arrêtait pas la diarrhée. C'est ce que m'avait démontré déjà l'expérience suivante, qui a été faite pour chacun des opiacés. J'ai injecté sous la peau, chez un chien, 5 centigrammes de chlorhydrate de thébaïne, puis j'ai porté, dans une anse intestinale, une solution de sulfate de soude; or, cette anse, après avoir été remise dans l'abdomen, s'est remplie de liquide, de sorte que le purgatif a agi comme si l'animal n'avait pas été thébaïné. On verra qu'il n'en est pas de même chez un chien morphiné. Enfin, j'ai reconnu que la thébaïne n'était pas soporifique chez

l'homme, ce que M. Cl. Bernard avait déjà constaté chez les animaux.

Papavérine. — Cette substance est beaucoup moins active que la thébaïne; 15 centigrammes de son chlorhydrate, introduits sous la peau d'un lapin, 25 centigrammes chez un chien, ne produisent rien. L'homme la supporte très-bien également. Elle n'est soporifique ni chez les animaux ni chez l'homme. Elle n'empêche pas les courants exosmotiques dans l'intestin et n'arrête pas la diarrhée. Enfin elle est légèrement analgésique.

Narcotine. — Suivant M. Cl. Bernard, la narcotine est la moins toxique des bases opiacées chez les chiens. Il en est de même chez l'homme : 43 centigrammes de son chlorhydrate, ingérés en une fois, n'ont rien produit chez moi. Elle n'est pas ou n'est presque pas analgésique. Elle n'est pas anexosmotique; en effet, dans vingt cas de diarrhée où je l'ai administrée, elle ne l'a arrêtée qu'une seule fois, ce qu'on peut considérer comme accidentel. Enfin, elle n'est pas plus soporifique chez l'homme que chez le chien. C'est donc une substance presque inerte; toutefois, à très-haute dose, à celle de 3 centigrammes, par exemple, elle produit chez les grenouilles de légères secousses convulsives : c'est la brucine des opiacés.

Codéine. — Cette base est moins dangereuse que la thébaïne et plus dangereuse que la morphine chez les animaux. C'est le contraire chez l'homme. Aux doses de 5 à 10 centigrammes, elle produit de la pesanteur de tête et de la faiblesse dans les membres inférieurs. Elle n'est pas anexosmotique, très-peu soporifique et peu analgésique chez l'homme.

Narcéine. — La narcéine est la plus soporifique des bases de l'opium chez les animaux; mais ce n'est pas à dire pour cela qu'elle soit très-somnifère. En effet, il faut plus de 5 centigrammes de son chlorhydrate injecté sous la peau d'un chien de taille moyenne pour le faire dormir. Elle est beaucoup moins soporifique que la morphine chez l'homme; mais elle ne l'est qu'à haute dose, à celles de 10 à 20 centigrammes, par exemple; mais le sommeil qu'elle procure est calme et réparateur, et le réveil est tout à la fois physiologique, tandis que

celui de la morphine, lequel est plus profond, ne laisse pas que de produire de la fatigue. Enfin cette précieuse substance est éminemment analgésique, comme je l'ai prouvé par des expériences thérapeutiques dont les résultats ont été exposés l'an dernier devant la Société de biologie. Elle ne diminue pas l'excrétion urinaire, comme on l'a avancé, mais elle arrête très-bien la diarrhée, moins efficacement que la morphine, qui doit être d'ailleurs employée à des doses beaucoup plus faibles; mais elle n'entrave pas les fonctions digestives : aussi est-elle utile dans la diarrhée des phthisiques.

Morphine. — La morphine est la plus active des bases opiacées chez l'homme, tandis que, d'après M. Cl. Bernard, elle occupe le quatrième rang dans l'ordre toxique chez les animaux. Elle est très-anexosmotique, comme le prouve l'expérience de l'intestin faite déjà avant moi par M. Moreau, et comme le démontre la pratique médicale. Elle est la plus soporifique des bases de l'opium; mais elle ne paraît pas plus analgésique que la morphine, elle l'est même moins parfois.

Acide méconique et méconine. — Mes expériences démontrent que l'acide méconique est inerte, même à de hautes doses. J'ai injecté 50 centigrammes de cet acide dans le sang chez un chien; j'ai fait prendre à d'autres de 1 à 3 grammes de biméconates de potasse ou de soude, et je n'ai rien observé, si ce n'est que les urines sont devenues neutres ou alcalines suivant la dose du biméconate ingéré. La réaction de l'acide méconique par le perchlorure de fer était tout à fait nette dans ces mêmes urines. La méconine est également inactive.

Les alcaloïdes de l'opium peuvent être classés de la manière suivante, d'après leurs effets chez l'homme :

ORDRE SOPORIFIQUE : *Morphine*, *Narcéine*, *Codéine*. Les autres ne produisent pas le sommeil.

ORDRE D'ACTIVITÉ TOXIQUE : *Morphine*, *Codéine*, *Thébaïne*, *Papavérine*, *Narcéine*, *Narcotine*.

ORDRE ANALGÉSIQUE : *Narcéine*, *Morphine*, *Thébaïne*, *Papavérine*, *Codéine*. La narcotine ne paraît pas émousser la douleur.

ORDRE ANEXOSMOTIQUE : *Morphine*, *Narcéine*. Les autres n'arrêtent pas la diarrhée.

Action simultanée des bases de l'opium, du chloroforme et du bromoforme. — On sait que l'action combinée de la morphine et du chloroforme produit l'analgésie sans que le sommeil soit nécessaire. Or, un chien qui avait reçu sous la peau 5 centigrammes de chlorhydrate de narcéine, et qui avait été endormi ensuite par le chloroforme, ne sentait plus rien à son réveil. On pouvait le pincer, le piquer, lui marcher sur les pattes sans qu'il témoignât la moindre douleur ; cependant il marchait, courait même dans le laboratoire. Cet état extraordinaire, dans lequel le système nerveux sensitif était aboli, persista plusieurs heures. J'ai reconnu qu'on arrivait aux mêmes résultats en employant le bromoforme ou le chloral et un autre alcali de l'opium, moins la narcotine, et à des degrés divers.

Mes expériences physiologiques ont été faites dans le laboratoire de M. Robin, à l'École pratique de la Faculté de médecine; les expériences thérapeutiques, dans divers hôpitaux (*Charité*, service de M. Sée; *Pitié*, dans un service dirigé par M. Lancereaux); enfin, dans ma pratique.

Sur quelques effets de la pénétration des projectiles dans divers milieux et sur l'impossibilité de la fusion des balles de plomb dans les plaies produites par les armes à feu; par M. L. MELSENS.

Les opinions émises l'année dernière, par M. le professeur Coze, ne me paraissent justifiées ni par le calcul ni par l'expérience directe.

Une balle de plomb à zéro, animée d'une vitesse de $291^{m},75$ par seconde, étant arrêtée et toute sa force vive transformée en chaleur, circonstance inadmissible dans la pratique, atteindrait, mais sans fondre, la température de la fusion du plomb, 325 degrés C.; animée d'une vitesse de 360 mètres, elle fondrait complétement; la vitesse s'élevant à 400 mètres, la température dans la masse fondue serait de 415 degrés, c'est-à-dire à 90 degrés au delà du point de fusion du plomb.

J'ai principalement fait usage de balles sphériques de plomb dans mes tirs ; leur poids est de 26gr,5, leur diamètre de 0m,0166 à 0m,0167 ; j'ai employé comparativement des balles d'alliage de d'Arcet, fusible à 95 degrés.

Le calcul indique qu'une balle d'alliage fusible, supposée à zéro degré, animée d'une vitesse de 250 mètres par seconde, et toute sa force vive étant transformée en chaleur par un arrêt subit, fondrait complétement ; à la vitesse de 400 mètres par seconde, la température dans la masse fondue ne s'élèverait pas à moins de 385 degrés, c'est-à-dire à 290 degrés au delà du point de fusion.

Les balles de plomb ont été tirées, sans que le plomb ait fondu, aux vitesses de 250 à 400 mètres par seconde, sur du plomb, sur des calcaires durs et polis ; avec pénétration plus ou moins profonde dans les bois tendres ou très-durs, humides ou secs, parallèlement ou perpendiculairement aux fibres ; dans des épaisseurs de papiers, normalement, obliquement ou parallèment aux feuilles ; matières dont quelques-unes offrent bien plus de résistance que le corps des animaux.

J'ai brisé de gros blocs de calcaire oolithique des environs de Metz à des vitesses qui ont atteint jusqu'à 400 mètres environ, sans trouver des marques bien déterminées de fusion ; les balles, dans ce cas, ne perdaient en général qu'une faible fraction de leur poids. M. Coze, au contraire, pense que les balles du fusil suisse, tirées à cent pas sur des cibles de fer, perdent *par fusion* les 27/40 de leur poids.

Les balles d'alliage fusible, tirées comparativement dans toutes les matières que je viens de signaler, présentent des indices nets de fusion, mais ce ne sont que des traces, qui n'ont rien de comparable aux 27/40 auxquels je viens de faire allusion.

Une balle d'alliage fusible frappe à la vitesse minimum de 380 à 400 mètres un bloc de calcaire oolithique de Jaumont, des environs de Metz : le bloc est brisé ainsi que la balle, mais on en retrouve les quatre cinquièmes en fragments (huit gros, quinze petits) ; à peine y a-t-il des traces de fusion sur quelques-uns d'entre eux ; car, en général, ils présentent une cassure anguleuse cristalline ou fibreuse dans les parties intérieures, tandis que l'extérieur conserve la forme du moule à balles.

A la vitesse de 250 mètres (suffisante pour fondre toute la matière de la balle, en supposant que sa force vive fût transformée totalement en chaleur), les fragments sont moins nombreux, par conséquent plus volumineux; un seul porte des traces nettes d'une fusion partielle; comme dans le tir précédent, on retrouve les quatre cinquièmes de la balle en fragments cristallins.

Des expériences analogues ont été faites et l'on a obtenu des résultats semblables, en tirant sur les os de cheval; on recueillait les fragments d'os et les débris des balles dans des feuilles de papier.

A la guerre, on n'emploie, en général, que des balles de plomb pour charger les armes portatives et les mitrailleuses. Une seule expérience suffira, dans ce court extrait, pour faire voir nettement et sans contestation qu'une balle de plomb ne fond pas, en traversant, en brisant les os des animaux. En effet, la mâchoire inférieure d'un cheval, bien consolidée, est traversée par une balle de plomb animée d'une vitesse de 380 mètres. Celle-ci produit deux ouvertures considérables, brise ou mieux pulvérise les quatre faces, enlève de chaque côté la quatrième molaire; toutes les dents sont brisées et réduites en menus fragments. La balle aplatie va frapper du papier sans y pénétrer; elle est couverte de poussière d'os qui y adhère fortement et s'y trouve incrustée; elle n'a perdu que 1^{gr},5 de son poids = 1/18. Les deux ouvertures ont les dimensions suivantes : entrée, 17 millimètres, sortie irrégulière, ellipsoïde dont les diamètres sont d'environ 45 et 60 millimètres; entrée de l'autre côté, ouverture ellipsoïde de 45 sur 60 millimètres de diamètre environ; sortie irrégulière de 55 sur 70 millimètres; l'épaisseur des couches d'os ou des dents ne s'élève pas, au total, à moins de 60 à 65 millimètres.

Quant à la déformation et à la prétendue fusion des balles dans les tirs d'expérience et les tirs de guerre, il est à remarquer qu'à la guerre les blessures sont souvent produites après un ricochet qui a déformé les balles préalablement; on ne peut, des observations les mieux faites, tirer aucune conclusion, puisque, dans la plupart des cas, on ignore les circonstances qui ont ac-

compagné la blessure : ricochet, matières projetées par les projectiles, etc.

Je ne pense pas que l'on puisse assimiler le tir sur un animal, quel qu'il soit, au tir sur des obstacles fixes : cibles de fer, etc. Voyons cependant ce qui arrive dans ce dernier cas :

Une balle d'alliage fusible, qui frappe à la vitesse de 400 mètres par seconde une enclume appuyée contre un mur. ne fond que partiellement; elle se fragmente en morceaux qui, incontestablement, n'ont pas subi la fusion, et se pulvérise: une partie de cette poussière est réduite à l'état de poudre impalpable.

J'ai tiré avec des balles de sodium, de zinc, de bismuth, d'étain et de plomb, sur une enclume solidement fixée contre un mur épais; au moment où la balle frappe l'obstacle, le tir se faisant dans une chambre obscure, une lueur plus ou moins vive apparaît; il faut en conclure que des portions de la balle sont non-seulement portées à la température de la fusion, mais à celle de l'ignition. Ce phénomène me paraît en tout semblable ou comparable à celui qu'on observe lorsqu'on se procure du feu avec le briquet à silex. Mais, pour la balle de plomb qui frappe l'enclume, un phénomène remarquable se présente. S'il y a du plomb fondu, c'est, en tout cas, peu de chose; des fragments de la balle conservent une force vive considérable; le métal, si mou, se pulvérise, et une partie de cette poussière est si impalpable, qu'elle pourrait servir à estomper un dessin; on constate, dans cette poussière, la présence de l'oxyde de plomb, soluble dans l'acide acétique dilué. Notons que le plomb, pour ces tirs, est exempt d'oxyde. On recueille cette poussière et les fragments en repliant une longue feuille de zinc de 2 mètres, et formant un tube au fond duquel se trouve l'enclume. Des fragments microscopiques conservent assez de force vive pour produire de petits trous microscopiques dans une feuille de [illegible] ; les plus gros fragments la découpent net dans le plan [illegible]me, ne laissant que quelques points adhérents. J'ai [illegible]ns y parvenir, de produire des trous pareils par le tir [illegible] employant de la limaille de plomb, mais on entame [illegible] sans la traverser, ou l'on fait une ouverture beaucoup [illegible] grande.

Toutes ces expériences peuvent être répétées avec un pistolet

VARIÉTÉS.

Action de la lumière sur le chlore et le brome; par M. E. Budde.

Les chimistes admettent que la molécule de chlore est formée de deux atomes de chlore, et l'on sait d'ailleurs que les affinités de ce corps sont exaltées quand on l'expose au soleil. On pouvait présumer d'après cela que l'insolation séparerait les deux atomes dont se compose la molécule du chlore et déterminerait une augmentation de volume; M. Budde vient de constater l'exactitude de cette présomption à l'aide d'un thermomètre différentiel à chlore dont l'une des boules était exposée aux différents rayons du spectre solaire, tandis que l'autre était maintenue dans l'obscurité. L'index de ce thermomètre était formé par du chlorure de carbone ou par de l'acide sulfurique saturé de chlore. Lorsque la boule éclairée se trouvait dans la partie rouge du spectre où la chaleur domine, l'index se déplaçait à peine d'un millimètre, tandis que lorsque cette même boule était dans la partie violette, là où la chaleur est insensible, le même index se déplaçait de 5 à 6 millimètres, indiquant ainsi un accroissement de volume du chlore soumis à l'insolation. Cet accroissement de volume est très-petit, il n'atteint pas 1/10000 (1).

Purification de l'eau par le fer en éponge.

D'après M. Bischof, le fer en éponge décompose avec une grande énergie les matières organiques contenues dans l'eau. Un filtre convenablement garni de cette éponge laisse passer l'eau avec beaucoup de rapidité et l'assainit si parfaitement quand elle est altérée par des matières organiques que l'on peut ensuite la boire sans danger; elle n'a plus aucun mauvais goût et peut rester claire pendant plusieurs mois. Des eaux fétides et

(1) *Annales de chimie,* t. XXVI.

d'un brun sombre sont devenues limpides et exemptes d'odeur au moyen de ce précieux agent de purification.

Introduction en France de l'industrie du nickelage;
par M. GAIFFE.

Dans un rapport à la Société d'encouragement, M. Lamy rend compte des procédés employés à Paris pour l'industrie du nickelage qui, importée en France depuis trois ans à peine, a déjà pris un développement considérable. Les travaux de MM. Becquerel, Boëtger et Jacobi ont démontré, il y a trente ans, les avantages que pouvaient offrir la belle couleur blanche du nickel, sa dureté, sa ténacité, son inaltérabilité très-grande lorsqu'il serait appliqué par voie électro-chimique, sur certains métaux usuels; mais ce n'est qu'au commencement de l'année 1869 que M. Isaac Adam, de Boston, a créé le nickelage qui est aujourd'hui exploité avec succès dans plus de trente usines américaines.

Jusqu'à présent le dépôt galvanique de nickel s'applique surtout aux objets de sellerie, de serrurerie, d'arquebuserie, de chirurgie et en général à tous les objets en fer ou en cuivre facilement oxydables au contact des mains, de l'air humide et des vapeurs salines de la mer.

Le sel de nickel employé pour former les bains électro-chimiques est le sulfate double de nickel et d'ammoniaque parfaitement neutre. Le dépôt se fait facilement, et le prix de revient d'un gramme de nickel, couvrant d'une épaisseur suffisante un décimètre carré, ne dépasse pas 10 centimes. (*Bulletin de la Société d'encouragement.*) F. B.

Origine de l'encens.

M. le colonel Playfair, ayant eu occasion de visiter les environs du cap Guardafui, c'est-à-dire la *région de l'encens* des anciens, a pu recueillir six espèces différentes produisant cette matière, et qui toutes sont nouvelles pour la science, d'après les observations de M. le docteur Hooker. L'une d'elles en par-

ticulier, qui croît dans une région très-aride, sur un calcaire poli, auquel elle est fixée par une intumescence de la base, fournit une très-grande quantité de résine. M. Playfair ayant pu se procurer depuis quelques graines de ces plantes, la véritable origine de l'encens sera élucidée dans un avenir prochain.

(*Pharmaceutical Journal*, 27 avril 1872.)

Huile de Cajeput.

M. Edward Histed, ayant eu occasion d'examiner un certain nombre d'échantillons d'huile de Cajeput, y a constaté dans tous la présence d'une certaine quantité de cuivre, décelée par l'action de l'ammoniaque, du ferrocyanure de potassium, de l'acide arsénieux et le dépôt du cuivre sur une aiguille, sur le résidu incinéré de l'évaporation de l'huile. La présence du cuivre doit être attribuée à ce que l'huile de Cajeput agit sur le cuivre métallique avec lequel elle est en contact, comme M. Histed a pu s'en assurer. Du reste la quantité de cuivre est toujours trop minime pour avoir une influence sur la valeur thérapeutique de l'huile; elle est moindre que celle indiquée par Guibaut, 0,137 pour 500 grammes.

(*Pharmaceutical Journal*, 6 avril 1872.)

Falsification des fruits de ciguë.

M. Thomas Green a fait connaître un nouveau fait de mélange frauduleux de fruits de *conium* avec une quantité considérable de fruits épineux d'un *caucalis* voisin du *macrocarpa*.

(*Pharmaceutical Journal*, novembre 1871.)

L. S.

Sur le dosage du sucre dans l'urine; par M. MALY (1).

Tous les chimistes qui ont essayé de doser, au moyen de la liqueur de Barreswil ou de Fehling, le sucre dans les urines, ont remarqué que lorsqu'elles n'en renferment qu'une faible proportion, l'oxyde cuivrique se réduit sans doute, mais

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie. Bulletin de la Société chimique.*

l'oxydule de cuivre, au lieu d'avoir une couleur rouge ou orangée, est d'un vert sale : il en résulte qu'il est impossible, dans ce cas, de doser la quantité de sucre. Cependant le réactif de Trommer permet de doser 1 milligramme de glucose dans quelques centimètres cubes d'eau distillée.

L'auteur a observé que 5 centimètres cubes d'urine normale suffisent pour masquer dans certains cas la présence de $0^{gr},1$ de glucose. Plusieurs urines pathologiques se comportent d'une manière analogue. L'urée, les acides urique, lactique, oxalique, parabanique, la taurine, le glycocolle et l'alloxane n'influent pas sur la réaction, selon M. Maly. Les sels ammoniacaux eux-mêmes et l'éthylamine seraient sans influence sur cette réaction; mais la créatinine empêche la précipitation de l'oxyde cuivreux. L'auteur a observé que l'urine contient d'autres matières douées de la même propriété et qui peuvent être enlevées à l'urine par le charbon animal, comme les matières colorantes et l'acide oxalurique. Lorsque l'urine est décolorée par ce moyen, on peut déceler une quantité de cuivre beaucoup plus faible que dans l'urine primitive.

Lorsque la réaction de Trommer a donné un résultat négatif, on ajoute au liquide chaud un peu d'oxyde de zinc, on chauffe et on laisse déposer. Il se forme alors au-dessous du dépôt blanc d'oxyde de zinc un anneau coloré en jaune par l'oxydule de cuivre.

Il importe donc, lorsqu'on veut doser le sucre dans l'urine, de la décolorer par le charbon animal, et si le résultat est négatif, d'ajouter de l'oxyde de zinc à la liqueur, comme on vient de l'indiquer.

De la production du cymène au moyen de l'hydrate d'essence de térébenthine; par M. Barrier (1).

Si l'on traite à 50 degrés 1 équivalent d'hydrate d'essence de [illegible]benthine, $C^{20}H^{16}2H^{2}O$, par 2 équivalents de brome, on [illegible]nt un liquide épais, de la consistance de la glycérine con-

---

(1) Société chimique.

centrée, qui est un mélange de deux composés bromés encore peu connus.

Pour obtenir le cymène, on distille une première fois le produit; il se dégage une grande quantité d'acide bromhydrique; le liquide distillé est ensuite porté à l'ébullition dans un appareil à reflux sur des fragments de potasse. Après deux heures de ce traitement, on recueille le produit et on le soumet à la distillation fractionnée. Le liquide qui passe de 176 à 179 degrés, présente les caractères du cymène du camphre.

C'est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur citronnée pénétrante et d'une densité égale à 0,864.

L'analyse a donné des nombres correspondant à la composition du cymène $C^{20}H^{14}$.

Sur le fluorure d'argent; par M. Goze (1).

Lorsqu'on fait agir l'iode sur le fluorure d'argent, on obtient du fluorure d'iode IFl^5, liquide, incolore, volatil, qui n'attaque ni le mercure ni le platine chauffé au rouge, mais qui corrode le verre à 15 degrés. Il est décomposé par l'eau avec violence, en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'acide iodique.

Le fluorure d'argent chauffé au rouge avec du charbon n'est pas réduit; chauffé au rouge dans un courant de gaz d'éclairage, il donne de l'argent, de l'acide fluorhydrique et du tétrafluorure de carbone; le silicium attaque le fluorure fondu avec une grande violence: il se dégage du fluorure de silicium. La silice et l'acide basique le réduisent énergiquement au rouge.

Quand on fait agir le soufre sur le fluorure d'argent fondu, il se forme du sulfure d'argent et du fluorure de soufre, qui est un gaz lourd, attaquant le verre, fumant fortement, ne se condensant pas à zéro et possédant une odeur analogue à celles du chlorure de soufre et de l'acide sulfureux.

Le sulfure de carbone décompose au rouge le fluorure d'argent et donne du sulfure d'argent et du fluorure de carbone.

P.

---

(1) *Chemical News. Bulletin de la Société chimique.*

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'hydrate de chloral commercial; par M. R. Faithorne (1). — Chauffé sur une lampe à alcool dans une petite capsule, l'hydrate de chloral ne prend pas feu : dans les mêmes circonstances, l'alcoolate s'enflamme. Fondu sur une lame de verre, il se solidifie par le refroidissement, en formant des tables rhomboïdales ou des aiguilles que l'on aperçoit très-nettement au microscope.

Sa solution dissout un grand nombre d'alcaloïdes naturels.

Avec la glycérine (comme avec la plupart des autres alcools) il donne un composé cristallisé.

Mélangé à chaud avec de l'acide azotique et du bichromate de potasse, il produit une coloration bleue que l'ammoniaque fait virer au rouge, et la soude au vert clair.

Action de l'acide iodhydrique sur la codéine; par M. A. Wright (2). — L'auteur a continué seul les expériences qu'il avait commencées avec Matthiessen (V. ce recueil, t. XI, p. 260 et 270.)

L'acide chlorhydrique transformant la morphine en apomorphine et la codéine en éther méthylchlorhydrique et apomorphine, il a étudié l'action de l'acide iodhydrique sur la codéine.

Les choses ne se passent pas de la même manière; on n'obtient pas d'iodure de méthyle. Si l'on ajoute du phosphore pour empêcher l'intervention de l'iode libre, dès 100° l'iodure de méthyle se sépare, mais on n'obtient ni apomorphine ni morphine, mais un alcali condensé qui renferme plus d'hydrogène et de l'iode.

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 100.
(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 255 et 267.

Le corps obtenu à 100° serait $C^{136}H^{86}I^{2}Az^{4}O^{24}+4HI$; vers 115° le composé qui se forme est différent : l'auteur lui donne pour formule $C^{136}H^{82}I^{2}Az^{4}O^{20},4HI$; et vers 130° c'est un troisième corps qui prend naissance $C^{136}H^{82}I^{2}Az^{4}O^{12},4HI$. Le deuxième renferme $2H^{2}O^{2}$ de moins que le premier, et le troisième 8O de moins que le deuxième.

Tous ces corps sont d'ailleurs goudronneux et leurs caractères manquent de netteté.

L'eau bouillante transforme les composés en paillettes blanches qui seraient l'iodhydrate d'un des alcalis dont ils dérivent $C^{136}H^{80}Az^{4}O^{20},4HI$. Cet iodhydrate, traité par le carbonate de soude, donne un produit d'oxydation de la base libre.

Le carbonate de soude agit sur le composé primitif formé à 100° et donne un mélange de trois bases qui diffèrent par leur solubilité dans l'éther.

Recherches sur les alcaloïdes de l'opium, par M. O. Hesse (1). — Il y a quelque temps déjà (V. ce recueil T. XII, p. 153), M. Hesse est parvenu à extraire de l'opium de nouveaux alcaloïdes. Depuis, le même chimiste a étudié avec plus de détails ces intéressants composés dont il n'avait d'abord indiqué que la préparation et les propriétés les plus importantes; en même temps, il fait connaître un certain nombre de faits nouveaux relatifs à quelques alcalis de l'opium plus anciennement connus.

Nous allons rendre compte des principaux points du mémoire de M. Hesse, en supprimant toutefois les faits déjà rapportés dans cette revue.

1° La *pseudomorphine*, dont l'auteur a indiqué antérieurement (2) la préparation, avait été découverte par Pelletier. On l'obtient en modifiant un peu le procédé donné par Gregory pour isoler la morphine. A la solution alcoolique des chlorhydrates d'alcaloïdes on ajoute un petit excès d'ammoniaque, la morphine se précipite et la pseudomorphine reste en solution :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. suppl. VII, p. 261.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 87 (janvier 1867).

on sursature légèrement la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. on distille l'alcool et l'on filtre sur du charbon. Le résidu limpide neutralisé par l'ammoniaque laisse précipiter la pseudomorphine en flocons volumineux qu'on lave à l'eau et qu'on dissout ensuite dans l'acide acétique. Une seconde précipitation ammoniacale donne l'alcaloïde plus pur : il ne reste plus qu'à le transformer en chlorhydrate que l'on fait cristalliser dans l'eau.

La pseudomorphine est un précipité blanc cristallin et soyeux; insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide sulfurique étendu et le carbonate de soude; soluble dans la potasse et la soude caustiques; plus soluble dans l'ammoniaque alcoolique que dans l'ammoniaque aqueuse. C'est, on vient de le voir, sur cette dernière propriété qu'est basée sa préparation. Elle n'a pas de réaction alcaline. Elle cristallise tantôt avec une molécule d'eau, tantôt avec deux.

Sa formule est $C^{34}H^{19}AzO^{8}$: elle diffère donc de la morphine par deux équivalents d'oxygène en plus. M. Schutzenberger (1), en traitant la morphine par l'acide azoteux, a fixé sur elle O^{2} et a obtenu un nouvel alcali, l'oxymorphine, qui présente par conséquent la même composition que la pseudomorphine. M. Hesse admet l'identité de l'oxymorphine et de la pseudomorphine; toutefois il pense que cette dernière préexiste dans l'opium et ne se forme pas dans les traitements, parce que, d'une part, tandis que certains opiums renferment 0,02 p. 100 de pseudomorphine, d'autres n'en contiennent pas, et que, d'autre part, la morphine pure soumise au traitement qu'exige la préparation de la pseudomorphine ne fournit pas trace de celle-ci.

L'acide sulfurique concentré dissout la pseudomorphine, et la liqueur d'abord incolore prend bientôt une coloration verte olive. L'acide azotique la dissout en prenant une couleur orangée très-vive qui passe bientôt au jaune. Le perchlorure de fer donne une solution bleue.

L'auteur décrit un certain nombre de sels de cette base.

2° La *lanthopine* se différencie de la pseudomorphine parce

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. IV, p. 76 (1865).

qu'elle ne se colore pas en bleu par le perchlorure de fer, et qu'elle donne, lorsqu'elle est tout à fait pure, avec les acides sulfurique et azotique des solutions qui restent incolores. Les réactions contraires indiquées dans le premier mémoire étaient dues à des impuretés. Son oxalate et son tartrate acides sont cristallisables.

3° La *laudanine* $C^{40}H^{25}AzO^{8}$ (1), préparée comme il a été dit, renferme un autre alcaloïde, la cryptopine. On la dissout dans l'acide acétique, puis on ajoute un léger excès de soude étendue qui précipite complétement la cryptopine; la liqueur filtrée et additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque laisse déposer la laudanine sous forme d'un précipité qui devient bientôt cristallin. L'acétate additionné d'iodure de potassium laisse cristalliser de l'iodhydrate de laudanine dont l'ammoniaque sépare ensuite la base parfaitement pure.

A 18° une partie de laudanine se dissout dans 647 parties d'éther. L'acide sulfurique donne avec ce corps des réactions caractéristiques : lorsqu'il est pur, à la température ordinaire il se colore en rose pâle, et en rouge violet vers 150°; quand il renferme de l'oxyde de fer, les mêmes réactions se produisent, mais avec beaucoup plus d'intensité. La laudanine est une base énergique; elle se combine avec la potasse en formant un corps cristallisé.

Les sels de laudanine, à l'exception du sulfate, de l'oxalate et du tartrate neutres, sont cristallisables. L'auteur en décrit un assez grand nombre dans son mémoire.

4° La *codamine*, à laquelle la formule $C^{38}H^{23}AzO^{6}$ avait été donnée en premier lieu, présente la même composition que la laudanine $C^{40}H^{25}AzO^{8}$. Elle se distingue de cette dernière avec facilité en ce que non-seulement le chlorure de fer, mais encore l'acide nitrique la colorent en vert foncé. Elle cristallise anhydre.

On arrive à la purifier en profitant de la faible solubilité de son iodhydrate. Ce sel décomposé par l'ammoniaque, on dissout le précipité dans l'éther, on lave la solution éthérée avec du

(1) C'est par erreur que la formule donnée t. XII, p. 156, ne porte que 6 équivalents d'oxygène. E. J.

bicarbonate de soude, puis on la filtre sur du noir animal ; par évaporation elle abandonne alors l'alcaloïde en beaux cristaux incolores. La codamine cristallise bien aussi dans la benzine, mais ainsi obtenue elle fond à 126°, tandis que celle obtenue dans l'éther fond vers 120°.

L'iodhydrate, le tartrate et l'oxalate acides sont cristallisables.

5° La *narcotine* a donné à M. Hesse des résultats qui confirment les belles expériences de Matthiessen et de M. Forster. (V. ce recueil, t. XI, p. 347.)

6° La *papavérine* $C^{42}H^{21}AzO^{8}$ se trouve mélangée à la narcotine lorsque celle-ci a été obtenue pas les méthodes ordinaires. On la sépare au moyen de l'acide oxalique qui forme avec elle un sel cristallisé peu soluble.

Elle se dissout dans l'acide nitrique étendu en donnant une solution incolore qui, additionnée d'acide nitrique concentré, se colore, se trouble et s'épaissit par un dépôt volumineux de nitropapavérine $C^{42}H^{20}(AzO^{4})AzO^{8}$. Ce dernier composé est lui-même un alcali qui forme des sels cristallisables et à réaction acide. Il cristallise avec une molécule d'eau et fond à 163°. Il se dissout dans l'alcool bouillant, dans le chloroforme, la benzine chaude ; il est insoluble, ou peu s'en faut, dans l'alcool froid, la benzine froide, l'éther $(\frac{1}{3100})$, l'eau, la potasse et l'ammoniaque.

7° La *cryptopine* a été découverte par M. J. Smiles, dans la fabrique de MM. T. et H. Smith, et étudiée par ces derniers (1). Elle constitue des aiguilles qui se déposent dans l'eau mère du chlorhydrate de thébaïne. M. Cook, qui s'est occupé de cette base, lui a donné la formule $C^{44}H^{25}AzO^{10}$ (2). D'après M. Hesse, la méthode indiquée par MM. Smith pour la purifier donne de mauvais résultats. On l'obtient pure en profitant de ce fait que la thébaïne à laquelle elle se trouve mélangée se transforme, lorsqu'on chauffe sa solution chlorhydrique ou sulfurique, d'abord en *thébénine*, puis en *thébricine*, tandis que la cryptopine reste inaltérée : l'addition d'un excès d'acide

(1) Pharm. Journ. Trans., 2e série, t. VIII, p. 595.
(2) Pharm. Journ. Trans., 2e série, t. VIII, p. 716.

chlorhydrique concentré à la liqueur précipite le chlorhydrate de cryptopine. L'insolubilité du tartrate de thébaïne permet encore d'atteindre le même résultat par une autre voie. Il ne reste plus qu'à transformer la cryptopine en oxalate qu'on fait cristalliser.

L'auteur a repris l'analyse de cet alcaloïde. Il lui donne pour formule $C^{42}H^{23}AzO^{10}$. Il est fusible à 217°.

L'éther dissout la cryptopine récemment précipitée, mais ne la dissout plus quelque temps après. L'alcool chaud, l'essence de térébenthine, la benzine, le pétrole et surtout le chloroforme la dissolvent.

L'acide nitrique concentré ne la colore pas tout d'abord, mais bientôt la masse devient jaune et de la nitrocryptopine prend naissance. L'acide sulfurique concentré et froid la colore en jaune, puis la couleur passe au violet : cette dernière réaction se produit immédiatement quand l'acide renferme du fer ou une trace de chlore.

La cryptopine est un alcali énergique, dont la solution alcoolique bleuit le tournesol et qui neutralise les acides forts en formant des sels cristallisables.

La nitrocryptopine cristallise dans l'alcool et le chloroforme; elle fond à 185° et forme des sels bien cristallisés.

8° La *protopine* est un nouvel alcaloïde que M. Hesse a séparé de la cryptopine. Toutes deux sont précipitées en même temps à l'état de chlorhydrates insolubles par l'acide chlorhydrique en excès; mais si l'on dissout le précipité dans l'acide oxalique en excès, le bioxalate de cryptopine cristallise et la protopine reste dans les eaux mères. On sépare la liqueur, on la précipite par l'amoniaque et on l'agite avec de l'éther; on reprend la solution éthérée par l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de protopine est dense et grenu, ce qui le distingue de celui de cryptopine qui est très-léger : on achève la séparation par lévigation. 80 gr. de cryptopine brute en ont fourni 1 gr. 50.

Séparée par l'ammoniaque de son chlorhydrate, la protopine constitue une poussière cristalline insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine et l'acétone chauds, plus soluble dans le chloroforme, insoluble dans les alcalis, un peu soluble dans

l'ammoniaque. Elle fond à 202° en se décomposant et elle cristallise anhydre. Sa composition correspond à la formnle $C^{40}H^{19}AzO^{10}$.

Le perchlorure de fer ne la colore pas. L'acide azotique la colore en jaune. L'acide sulfurique froid la dissout en se colorant d'abord en jaune, puis en rouge, puis en violet.

La solution alcoolique possède une réaction alcaline. Les sels sont neutres et cristallisables.

9° La *laudanosine* existe dans les eaux mères de la thébaïne avec la cryptopine et la protopine. Lorsque la thébaïne a été précipitée par l'acide tartrique, on neutralise l'eau mère par l'ammoniaque et l'on ajoute du bicarbonate de soude : après huit jours de repos, une masse noirâtre se sépare. La liqueur limpide additionnée d'ammoniaque en excès donne un abondant précipité : ce dernier agité avec la benzine à chaud cède à celle-ci un mélange de plusieurs alcaloïdes. La solution benzénique en se refroidissant jusqu'à 40° laisse déposer la cryptopine et la protopine ; on l'agite alors à nouveau avec du bicarbonate de soude tiède, puis par refroidissement complet, la laudanosine cristallise. Elle est purifiée complétement par l'éther qui la dissout abondamment, et par une transformation en iodhydrate peu soluble dans l'eau.

Elle est elle-même insoluble dans l'eau et les aloalis, soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme. Elle fond à 89° et se décompose dès 110°. Le perchlorure de fer ne la colore pas. L'acide sulfurique la colore en rose à froid, et en violet à chaud. L'acide nitrique la transforme en une base nitrée. Elle cristallise anhydre.

Sa formule est $C^{42}H^{27}AzO^{8}$; elle différerait donc de la laudanine par $C^{2}H^{2}$.

Elle forme des sels cristallisés assez solubles et amers.

10° L'*hydrocotarnine* est un alcaloïde qui est maintenu en solution dans la benzine de laquelle s'est déposée la laudanosine pendant le refroidissement. On fait passer du gaz chlorhydrique dans cette solution et le chlorydrate d'hydrocotarnine cristallise. Cet alcali semble être un produit de transformation de la narcotine : si l'on fait bouillir quelque temps la narcotine avec de l'eau de baryte, une portion de ce corps se détruit en

donnant naissance à une matière soluble dans l'éther et cristallisable qui paraît identique avec l'hydrocotarnine $C^{24}H^{15}AzO^{6}$.

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{44}H^{23}AzO^{14}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Hydro-cotarnine.}}{C^{24}H^{15}AzO^{6}} + \underset{\text{Acide opianique.}}{C^{20}H^{10}O^{10}}$$

L'hydrocotarnine diffère de la cotarnine (1) par H^{2} en plus. Elle est très-soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, la benzine et l'éther. Elle fond à 50° et perd à une température un peu plus élevée la molécule d'eau avec laquelle elle cristallise.

L'acide sulfurique la dissout à froid avec coloration jaune et rouge cramoisi à chaud. L'acide azotique la colore en jaune. Le perchlorure de fer ne la colore pas.

La solution alcoolique a une réaction alcaline et donne des résultats très-analogues à ceux de la cotarnine.

L'auteur s'occupe de comparer entre elles la cotarnine et l'hydrocotarnine.

M. Hesse termine son mémoire par une série de considérations que nous croyons devoir traduire en partie, à cause de l'intérêt tout spécial qu'elle présente pour les pharmaciens.

« D'après cet examen, dit M. Hesse, l'opium renferme donc un groupe d'au moins quinze alcaloïdes. Parmi ces alcalis la morphine, tant à cause de son emploi dans l'art de guérir que de son abondance dans l'opium, tient à coup sûr la première place; son importance ne serait pas amoindrie alors même que les substances qui l'accompagnent seraient, comme on peut le croire, douées de propriétés égales, parce que toutes ces matières ne se trouvent dans l'opium qu'en très-petites quantités.

« Je regarde comme vraisemblable que la variabilité de l'action thérapeutique de la morphine est due aux bases de l'opium plus stables en même temps que moins abondantes, tout autant qu'à la morphine elle-même.

« On sait que la morphine se trouve en grande quantité dans le suc laiteux qui s'écoule des incisions pratiquées aux capsules de pavots un peu avant leur maturité. A mesure que la matu-

---

(1) Voir ce recueil, t. XII, p. 347.

ration du fruit avance, le suc est de plus en plus absorbé, et un instant arrive où la capsule n'en renferme plus et par conséquent aussi ne contient plus de morphine. Ces changements, qui s'accomplissent lentement dans les circonstances naturelles, peuvent être accélérés si, par exemple, on coupe et on dessèche les plantes avant leur maturité, car dans ces conditions le suc disparaît en fort peu de temps et avec lui la morphine. Dans ce cas, les capsules traitées par l'eau ou l'alcool fournissent bien un extrait, mais celui-ci n'est pas de l'opium et ne renferme pas sensiblement de morphine. »

« A la vérité plusieurs chimistes ont dit avoir trouvé de la morphine dans les capsules de pavots mûrs, mais je crois que dans leurs expériences le carbonate de chaux a joué un grand rôle ; toujours est-il que dans des recherches de ce genre, j'ai obtenu un précipité présentant toutes les apparences extérieures de la morphine, mais qui examiné plus attentivement n'était autre chose que du carbonate de chaux. Et dans le cas où l'on serait arrivé à extraire des capsules mûres une trace de morphine, la question n'en subsisterait pas moins de savoir ce qu'est devenue la plus grande partie de cette morphine.

« Actuellement cette question est encore sans réponse. D'autre part on ne pourrait opposer de raisons valables à cette opinion que les alcalis de l'opium n'existent pas dans le suc de pavot, mais se forment pendant la dessiccation et dans la conservation de l'opium. Eatwell (1), qui a fait des recherches sur ce sujet avec du suc laiteux frais, a remarqué avec raison que si l'on traite ce suc avec soin, sa teneur en morphine peut augmenter par formation de cet alcali. D'un autre côté, on ne saurait nier que dans un traitement mal fait, une portion de la morphine se trouve perdue. »

« Cependant toutes les bases de l'opium ne peuvent être dérivées de la morphine. Si l'on admet qu'il existe une différence de nC^2H^2 entre les constitutions de deux bases de l'opium présentant des propriétés analogues, on peut établir avec ces composés les séries suivantes :

(1) L. Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. VII, p. 1626.

Morphine $C^{34}H^{19}AzO^{6}$
Codéine $C^{36}H^{21}AzO^{6}$

Pseudomorphine $C^{34}H^{19}AzO^{8}$
Laudanine et codamine $C^{40}H^{25}AzO^{8}$
Laudanosine $C^{42}H^{27}AzO^{8}$

Papavérine $C^{42}H^{21}AzO^{8}$
Lanthopine $C^{23}H^{25}AzO^{8}$

« De ces séries, celle de la pseudomorphine se distingue parce que tous les corps qui en font partie forment avec l'acide iodhydrique des combinaisons peu solubles. Cette série présente avec celle de la morphine des relations assez analogues à celles de la série lactique avec la série grasse. En même temps que la teneur en carbone s'élève, le caractère basique augmente. C'est ainsi que la codéine est un alcali plus énergique que la morphine, et la laudanosine une base plus forte que la pseudomorphine. »

« Les termes de la série de la papavérine présentent aussi des propriétés communes ; ainsi elles n'ont pas la réaction alcaline et elles peuvent former avec les acides des sels neutres aux réactifs. »

« Nous pouvons encore sérier d'une autre manière les nombreux alcaloïdes de l'opium, en nous basant sur les modifications qu'ils subissent lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique pur et concentré. Les colorations qui apparaissent dans ce cas montrent qu'il se forme des produits de décomposition sinon identiques, au moins très-voisins. A cet égard, on peut partager les bases de l'opium en quatre groupes parmi lesquels deux peuvent être eux-mêmes subdivisés en deux autres. Si nous formons ces groupes dans l'ordre suivant lequel les matières ont été découvertes, ils se composent de la manière suivante :

I. *Groupe de la morphine*. *a*. Groupe de la morphine proprement dit : morphine, codéine, pseudomorphine. *b*. Groupe de la laudanine : laudanine, codamine, laudanosine.

II. *Groupe de la thébaïne*. Thébaïne, cryptopine, protopine.

III. *Groupe de la papavérine*. *a*. Groupe de la papavérine proprement dit : ne comprend actuellement que la papavérine. *b*. Groupe de la narcéine : narcéine, lanthopine.

IV. *Groupe de la narcotine :* narcotine, hydrocotarnine.

des ferments. Si les alchimistes ont abusé quelquefois de ces analogies, il est vrai de dire, cependant, qu'entre les semences des plantes et les ferments il existe des points de contact manifestes, qui ne leur avaient point échappé.

Comment cette doctrine, qui trouvait sa confirmation si précise dans les observations de Cagniard-Latour et de Turpin, et plus tard daus les travaux approfondis de M. Pasteur, a-t-elle été délaissée par deux savants illustres : Berzélius et M. Liebig ?

Je serais conduit trop loin si je voulais rendre compte des circonstances qui expliquent cette préférence. Je me borne à examiner : 1° si une action chimique quelconque s'accomplissant au milieu d'un liquide sucré peut ébranler la molécule du sucre et la convertir en alcool et acide carbonique ; 2° si une portion de sucre en pleine fermentation peut transmettre à une autre portion de sucre le mouvement dont elle est animée ; 3° si pendant que la fermentation s'accomplit, d'autres actions chimiques peuvent se produire sous son influence et par entraînement.

Le mouvement de fermentation peut-il se communiquer à distance ? — L'ébranlement admis par M. Liebig comme cause de la fermentation a toujours lieu quand le sucre se décompose ; il pourrait donc se communiquer à distance, comme les expériences de M. Abel et celles de MM. Champion et Pellet le prouvent pour les corps détonants, et le sucre appartient à cette classe de corps, car il se décompose en dégageant de la chaleur, au lieu d'en absorber ; cet ébranlement peut choisir ceux qu'il provoquera et être déterminé lui-même par d'autress ébranlements par lesquels il serait choisi.

La première question qui se présente est donc celle-ci : La fermentation du sucre est-elle le résultat d'un mouvement susceptible de se transmettre à distance ?

J'ai essayé de la résoudre, d'abord au moyen d'un tube en U, à deux larges branches, réunies par un tube capillaire formant la courbure.

Dans l'une des branches, j'ai placé du sucre en solution dans l'eau avec de la levûre de bière fraiche ; dans l'autre, une solution de sucre pur. La courbure a été remplie par un liquide, à travers lequel se seraient transmises, si elles en eussent été

susceptibles, ces vibrations excitées par la levûre en décomposition, auxquelles M. Liebig attribue la fermentation alcoolique.

La courbure capillaire étant occupée par des dissolutions de glucose ou de sucre candi, par de la glycérine, du chlorure de carbone, du chloroforme, du sulfure de carbone ou bien par des dissolutions concentrées de chlorure de calcium, de sulfate de soude, de nitrate de potasse, d'acétate de potasse, de carbonate de soude, de potasse caustique, il a été impossible de découvrir la moindre apparence d'action, transmise du liquide sucré en fermentation, au liquide sucré privé de levûre et ne fermentant pas.

Au bout de deux ou trois jours la fermentation, après avoir manifesté la plus grande activité, étant achevée ou très-ralentie, dans l'un des tubes, on a constamment trouvé que la liqueur sucrée du tube opposé n'offrait aucun signe de fermentation et était même entièrement exempte de sucre interverti.

Si, au lieu d'employer des solutions aqueuses ou des liquides organiques, on place du mercure dans la courbure capillaire, le résultat est le même. La fermentation s'établit et se termine dans la branche qui contient la levûre; elle ne se manifeste pas dans celle qui ne contient que du sucre, et ce sucre ne s'intervertit pas.

Aucun liquide ne peut donc servir de véhicule à ces mouvements nés autour d'un ferment en action, et qui pourraient déterminer à distance l'ébranlement et la décomposition du sucre, s'ils étaient transmis.

A la vérité, les colonnes capillaires des liquides employés comme intermédiaires ont toujours une longueur sensible. Peut-être en serait-il autrement si l'on pouvait interposer entre le liquide en fermentation et le liquide sucré pur un obstacle d'une grande ténuité.

J'ai cherché à résoudre cette question au moyen d'une membrane de collodion aussi mince qu'une pelure d'oignon, placée comme diaphragme entre deux tubes abouchés et serrés l'un contre l'autre par un appareil à vis.

a. Dans l'un des tubes j'ai mis de l'eau de levûre, et dans l'autre du sucre pur dissous dans l'eau bouillie et refroidie

hors du contact de l'air. Au bout de vingt-quatre heures, le sucre n'offrait aucun indice d'interversion. La même solution sucrée et la même eau de levûre ayant été mêlées offraient, au contraire, les indications de la présence d'une quantité considérable de sucre interverti.

b. Dans une deuxième expérience, j'ai mis dans l'un des tubes du sucre candi en solution dans l'eau, tandis que je plaçais dans l'autre de la levûre de bière délayée dans l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, on n'a pu reconnaître dans le premier, ni indice de fermentation ni trace de sucre interverti.

c. Dans une troisième série d'épreuves, l'un des tubes ayant reçu la solution de sucre pur, on plaçait dans l'autre la même solution sucrée avec addition de levûre en quantités variables, de manière à terminer la fermentation, tantôt en quatre ou cinq jours, tantôt en deux ou trois jours. Le tube qui n'avait reçu que de l'eau sucrée sans levûre n'a jamais offert signe de fermentation ou d'interversion du sucre, quoique l'acide carbonique produit d'un côté ait passé souvent par endosmose du côté opposé.

Ainsi, une membrane de collodion, dont l'épaisseur n'atteint pas 1/10 de millimètre: 1° arrête l'action de l'eau de levûre sur le sucre de canne et le préserve d'interversion ; 2° elle arrête l'action de la levûre elle-même sur le sucre ; 3° elle préserve le sucre pur de l'action d'un mélange de levûre et de sucre en pleine fermentation.

Enfin, dans la partie inférieure d'un tube, j'ai mis 0gr,010 de levûre délayée dans 20 centimètres cubes de dissolution sucrée au 1/5, sur laquelle on a fait couler doucement, pour éviter le mélange, 20 centimètres cubes de dissolution sucrée au 1/100 ; après vingt-quatre heures, la colonne supérieure était restée limpide ; le sucre n'y offrait ni trace d'interversion ni signe de fermentation. Dans la colonne inférieure, le sucre était interverti et la fermentation suivait son cours habituel.

Ainsi, qu'on interpose entre l'eau sucrée et la levûre prête à agir ou en pleine activité une tranche de liquide contenu dans un tube capillaire, une membrane imperméable formée de collodion, ou même qu'on se borne à superposer les deux liquides, le résultat est le même. Le sucre reste intact : il ne fermente

pas; il n'éprouve même pas cette interversion, qui est la préparation préliminaire à toute fermentation alcoolique du sucre de canne.

Il est donc permis de dire qu'on ne connaît jusqu'ici aucun fait qui vienne à l'appui de l'opinion qui attribue la fermentation à des mouvements partant d'un corps en décomposition et transmis au sucre. Au contraire, l'expérience semble prouver qu'à travers les colonnes liquides les plus courtes, les membranes les plus minces, ou même sans intermédiaire, les liqueurs sucrées n'éprouvent aucune influence de la part du ferment, et qu'il faut le contact immédiat et direct.

La fermentation peut-elle être provoquée par une action chimique ou peut-elle provoquer cette action? — J'ai essayé de bien des manières de provoquer en présence du sucre une action chimique, dans l'espoir d'entraîner sa transformation en alcool et en acide carbonique, par le seul fait de cette action. Je ne fatiguerai pas l'Académie du récit de ces tentatives qui ont toutes échoué.

Mais Berzélius ayant admis que la destruction du sucre est due à un phénomène de contact, il m'a semblé naturel d'essayer de la déterminer, au moyen d'un autre phénomène également attribué au contact.

C'est dans ce but que j'ai cherché à résoudre les questions suivantes. L'eau oxygénée exerce-t-elle une action sensible sur le sucre de canne? Sa décomposition, excitée par un agent sans influence sur le sucre, peut-elle entraîner un mouvement dans les molécules de ce corps et produire sa destruction?

L'expérience a été faite avec soin sur de l'eau oxygénée neutre, contenant 20 ou 25 volumes de gaz oxygène, à laquelle on a ajouté une dissolution de sucre candi pur. Après quatre jours de contact, on n'a reconnu aucun signe d'interversion dans le sucre employé. L'eau oxygénée n'agit donc pas sur le sucre.

Une autre portion de cette eau oxygénée ayant été mêlée avec une dissolution de sucre pur, on fit tomber dans le mélange du bioxyde de manganèse naturel en poudre fine. Le dégagement de gaz oxygène fut prompt, comme à l'ordinaire. La liqueur essayée, pendant que le dégagement s'effectuait avec énergie, et reprise quatre jours après, lorsque depuis long-

temps il avait cessé, ne présenta pas la plus faible trace de sucre interverti.

Les mêmes expériences effectuées avec le glucose ont fait voir qu'une solution de ce sucre peut être mêlée à l'eau oxygénée neutre, sans qu'il en résulte aucun phénomène apparent. Si l'on ajoute du bioxyde de manganèse au mélange, on obtient un vif dégagement d'oxygène, sans trace d'acide carbonique. La destruction de l'eau oxygénée n'occasionne donc pas, non plus, dans le glucose cet ébranlement moléculaire qui est le signe de la fermentation.

Dans ces dernières années, Schönbein a signalé la formation de l'ozone et celle de l'eau oxygénée comme des phénomènes qui coïncident souvent avec ceux de combustion lente, auxquels les substances organiques donnent lieu, et que M. Liebig classe parmi les fermentations.

Il était donc naturel de rechercher si, pendant l'acte de la fermentation, il se forme de l'ozone ou de l'eau oxygénée.

Je m'en suis assuré ; l'oxygène n'exerce aucune action sur la levûre avant la fermentation, ni pour la retarder, ni pour l'accélérer. Son action serait-elle nulle de même pendant la fermentation? Il fallait le constater. En conséquence, j'ai dirigé un courant lent de gaz oxygène à travers un flacon renfermant le sucre, la levûre et l'eau, en pleine fermentation. Il n'en a pas sensiblement modifié la marche. L'oxygène d'ailleurs n'a pas offert trace d'ozone, et le liquide fermenté, ni dans ce cas ni dans aucun autre, ne m'a offert le moindre signe de la présence de l'eau oxygénée.

Il ne se passe donc rien dans la fermentation de ce qui caractérise les combustions lentes ou même ces mouvements électriques, agissant par effluves phosphorescentes, sur lesquelles M. Houzeau et M. Arnould Thénard viennent d'appeler l'attention des physiciens.

La fermentation peut-elle être réglée? — Avant d'aller plus loin, et abstraction faite pour le moment du côté physiologique de la question, examinons si la fermentation alcoolique est susceptible d'être étudiée comme un phénomène régulier qui, soumis à des perturbations déterminées, serait capable d'en traduire les résultats avec précision. Il m'a semblé qu'étant

placée sous la dépendance de millions d'organismes microscopiques, la fermentation alcoolique devait obéir à la loi des grands nombres et présenter des moyennes parfaitement semblables, dans des circonstances semblables d'ailleurs. Cette prévision s'est vérifiéé.

a. J'ai délayé, dans 800 centimètres cubes d'eau, 160 grammes de levûre, et, d'autre part, j'ai dissous, dans 80 centimètres cubes d'eau, 4 grammes de glucose.

Le premier liquide étant divisé en quatre parties égales, j'ai versé dans les vases qui les contenaient la moitié de la dissolution glucosique, en suivant l'ordre des nos 1, 2, 3, 4, et l'autre moitié en revenant suivant l'ordre inverse, 4, 3, 2, 1. Le point de départ de la fermentation s'est ainsi trouvé le même pour tous les vases. Du reste, il avait suffi de deux minutes pour répartir le glucose entre eux.

Les essais faits alternativement dans les divers vases, on a reconnu qu'il y restait encore des traces de glucose au bout de 14 minutes, et qu'après 16 minutes, on n'en trouvait plus dans aucun d'eux.

Dans les conditions où l'on se trouvait placé, 40 grammes de levûre avaient donc fait disparaître 1 gramme de glucose en 16 minutes au plus.

b. L'expérience répétée sur le sucre candi a donné des résultats semblables, quant à la régularité, quoiqu'ils aient été différents, quant à la durée. La fermentation a marché avec une telle précision, qu'il restait encore du sucre appréciable après 32 minutes dans les quatre vases, et que le sucre candi avait disparu à la trente-quatrième minute dans tous les appareils.

Ainsi, la destruction d'un gramme de sucre de canne par 40 grammes de levûre de bière avait duré 34 minutes au plus.

La levûre, mise en usage dans ces deux expériences, étant la même, et les conditions de température et de pression étant identiques, on peut conclure, puisque le glucose disparaît en 16 minutes et que le sucre candi en exige 34, que, lorsqu'il s'agit des premières portions de sucre soumises à la fermentation, il faut à la levûre autant de temps pour intervertir le sucre de canne que pour le convertir ensuite en alcool et en acide carbonique.

c. Si l'on délaye de la levûre de bière dans l'eau et qu'on ajoute à des portions semblables d'un liquide contenant, par exemple, 150 centimètres cubes d'eau et 10 grammes de levûre, des quantités de sucre représentées par $0^{gr},5$ — 1 gramme — 2 grammes — 4 grammes, on trouve que le temps nécessaire à la destruction du sucre est exactement proportionnel à sa quantité.

En prenant pour axe des abscisses les quantités de sucre et pour axe des ordonnées le nombre de minutes nécessaire pour la disparition du sucre, la durée de la fermentation se représente exactement par une ligne droite dans toutes les expériences que j'ai exécutées; en effet :

				Rapports.
4 grammes de sucre ont exigé	.....	430	minutes.	4
2 » »	.....	215	»	2
1 » »	.....	108	»	1
0,5 » »	.....	55	»	0,5

Ainsi, dans des circonstances identiques, la durée de la fermentation est proportionnelle à la quantité de sucre, la levûre étant en excès, bien entendu.

La régularité de ces phénomènes me permettra de déterminer par l'expérience la quantité de chaleur rendue libre par 1 gramme de sucre qui fermente. Elle étonne moins, lorsque l'on se rend compte de la multitude de corpuscules qui, intervenant dans leur production, doivent déterminer une moyenne générale uniforme, quelques différences individuelles qu'on puisse supposer entre eux.

En effet, si l'on prend la levûre de bière telle que je l'emploie, c'est-à-dire essorée sur des doubles de papier buvard, jusqu'à ce qu'elle y ait pris une consistance ferme et qu'elle contienne environ 20 pour 100 de matière sèche, on peut facilement apprécier le nombre des cellules qu'un espace donné de cette matière renferme.

Avec un grossissement de 550 diamètres, on trouve que le nombre des cellules varie de 60 à 77 par millimètre apparent ; c'est-à-dire 19,800 cellules pour le millimètre carré réel et 2,772,000 par millimètre cube effectif.

La densité de la levûre, à cet état de pâte un peu ferme,

diffère peu de celle de l'eau ; elle est égale à 1,036 ; on peut donc compter 10 grammes comme équivalents à 10 centimètres cubes et réciproquement.

Dans l'expérience qui précède, j'avais délayé 10 grammes ou 10 centimètres cubes de levûre essorée dans 150 centimètres cubes d'eau, j'avais donc réellement employé 27 milliards 772 millions de cellules.

On pourrait dire que 20 ou 30 milliards de cellules ont détruit par minute 1 centigramme de sucre et produit 5 milligrammes d'alcool environ.

Si, au lieu d'agir sur le sucre seulement, la levûre eût été en présence d'une matière animale, les résultats eussent été différents. Mais, dans les conditions énoncées, on pourrait dire que la force des cellules est telle que, pour décomposer 1 gramme de sucre en une heure, il faut 400 milliards de cellules, et qu'en les supposant toutes en action, ce qui n'est pas vraisemblable, la force moyenne de 100 milliards de cellules, pris pour unité, représenterait un quart de gramme de sucre, décomposé à l'heure.

Si l'on essayait d'exprimer en chiffres le nombre de cellules de levûre ou de leurs analogues, qui travaillent chaque jour pour fabriquer notre pain ou chaque année pour produire le vin, la bière et le cidre que nous consommons, on ferait reculer même les astronomes. Soit qu'on plonge le regard sur ces infiniment petits, soit qu'on l'élève vers les distances infinies de l'espace, on reconnaît également l'impuissance de l'homme à se représenter des nombres aussi éloignés des grandeurs à sa portée.

J'aborde maintenant les expériences relatives à l'influence que l'addition de substances convenablement choisies peut exercer sur le phénomène de la fermentation alcoolique et sur l'état de la levûre.

Influence des gaz sur la fermentation. — On sait que la levûre peut supporter, sans perdre son pouvoir, le contact de l'acide carbonique et celui de l'air ; en est-il de même des autres gaz ?

J'ai placé de la levûre de bière en bouillie épaisse dans des flacons pleins d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, d'oxyde de carbone, de protoxyde d'azote, d'hydrogène protocarboné. Au

bout de trois jours, j'ai mis sur le mercure ces diverses levûres en contact avec une solution de sucre. La fermentation s'est établie comme à l'ordinaire et a suivi la même marche que celle qui était excitée par de la levûre exposée au contact de l'air.

L'examen microscopique de ces levûres, après un séjour dans ces divers gaz, n'indiquait pas d'ailleurs qu'elles eussent subi de modification. Comparées à la levûre du témoin, elles n'ont rien présenté qui permît de les en distinguer.

La fermentation ne m'a pas paru notablement troublée, lorsque dans un flacon qui renfermait le sucre, la levûre et l'eau, j'ai fait passer pendant vingt-quatre heures un courant lent d'oxygène ou un courant lent d'hydrogène.

La levûre qui avait séjourné dans l'hydrogène a paru peut-être un peu plus paresseuse; celle qui avait séjourné dans le protoxyde d'azote un peu plus active, celle qui avait été en contact avec le gaz des marais exhalait un peu l'odeur des matières animales avancées, mais toutes ont fermenté régulièrement.

Action des métalloïdes. — L'action de la levûre ne produit pas d'ozone; elle ne suscite aucun phénomène d'oxydation ou de combustion.

Son influence n'est-elle pas plutôt réductrice ou hydrogénante? On serait disposé à le penser, non parce que dans un liquide en fermentation le chlore, le brome et l'iode se changent en acide chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, ces éléments ayant la faculté de prendre l'hydrogène aux substances organiques, mais parce que le soufre, qui ne jouit pas de cette propriété, dégage de l'acide sulfhydrique en présence d'un liquide qui fermente. Il suffit de mêler à la levûre de bière du soufre en fleur pour voir apparaître avec l'acide carbonique de la fermentatiou quelques centièmes d'hydrogène sulfuré exhalant l'odeur d'oignon. La levûre ou ses produits agissent donc comme hydrogénants. En tous cas, le soufre et les composés sulfurés sont les seuls corps qui se montrent disposés à s'associer aux réactions du ferment. On a dit que le soufre empêchait la fermentation; je ne lui ai pas reconnu cette propriété.

Action des acides. — La levûre de bière possède toujours une réaction acide. Si l'on essaye de saturer l'acide libre qu'elle

contient, avec de l'eau de chaux, par exemple, on reconnaît bientôt que la neutralité obtenue n'est que momentanée. La réaction acide se manifeste de nouveau, en moins de cinq minutes, et ce n'est qu'après trois ou quatre additions de la liqueur alcaline, amenant chaque fois la neutralité provisoire, qu'on obtient une neutralité un peu stable.

Chaque gramme de levûre essorée exige, pour atteindre ce point neutre, une quantité d'eau de chaux qui saturerait 0,003 d'acide sulfurique normal. L'équivalent du pouvoir acide de cette levûre se représente donc par 3/1000 de son poids d'acide sulfurique monohydraté ; mais ce chiffre n'est pas absolu et peut descendre à 25/10000, par exemple.

L'acidité de la levûre peut-elle être augmentée ou diminuée, sans que son pouvoir en soit altéré? La nature spécifique de l'acide exerce-t-elle ou non quelque influence sur le résultat?

Parmi les acides minéraux, j'ai essayé les acides sulfurique, sulfureux, azotique, phosphorique, arsénieux et borique; parmi les acides organiques, les acides acétique, oxalique et tartrique. J'employais d'abord des équivalents d'acide égaux, décuples et centuples du pouvoir acide de la levûre, et ensuite au besoin des proportions intermédiaires entre deux de ces termes.

L'addition de l'un de ces acides, même à faible dose, n'a hâté ni le départ de la fermentation ni sa fin. Elle a souvent arrêté la destruction du sucre, du moins dans les circonstances où je me trouvais placé, opérant sur des solutions de sucre pur avec addition de levûre. Quand on traite la betterave ou d'autres produits végétaux complexes, les phénomènes peuvent se présenter autrement.

En général, lorsque j'ai ajouté 100 fois l'équivalent de l'acide que contenait la levûre, la fermentation ne s'est pas manifestée. Cependant l'acide chlorhydrhique et l'acide tartrique, même à cette dose, ne l'ont pas complétement supprimée, et, pour ce dernier, il a fallu en mettre 200 équivalents pour arrêter la fermentation; mais 10 équivalents de ces divers acides suffisent pour que la fermentation, devenue traînante, s'arrête, lorsqu'il reste encore de grandes quantités de sucre à l'état interverti dans le liquide.

(La suite prochainement.)

Sur la répartition du fer dans les matériaux du sang;
par M. Boussingault.

Je me suis proposé de rechercher comment le fer est réparti dans les trois principes essentiels du sang rouge : la fibrine, la matière des globules, l'albumine.

Le sang provenait d'une vache demi-grasse.

Fibrine.

On l'a retirée par le battage du sang encore chaud ; lavée, elle était peu colorée.

100 grammes de fibrine bien égouttée ont donné :

	gr.
Matière sèche.	29,15
Cendres grises.	0,627

dans lesquelles on a dosé :

	gr.
Fer.	0,01357

Rapportant à la matière desséchée, dans 100 grammes :

	gr.
Substances minérales.	2,1511
Fer (métal).	0,0466

Globules.

On les a préparés par le procédé de M. Dumas, fondé sur cette propriété bien remarquable qu'ont les globules d'être insolubles dans le sérum saturé de sulfate de soude, tant que le liquide où ils sont en suspension est traversé par un courant d'air : 4 grammes de globules, desséchés dans le vide après combustion ont donné :

	gr.		gr.
Cendres rouges volumineuses. . .	0,053	pour 100. . .	1,325

On a dosé :

	gr.		gr.
Fer (métal)	0.01399	pour 100. . .	0,350

Les cendres n'étaient pas uniquement formées de sesquioxyde ; elles renfermaient en outre de l'acide phosphorique, de la chaux et de la magnésie.

Albumine-sérum.

Le sérum avait une légère teinte rouge; cependant il ne contenait pas de globules.

Dans 103 grammes on a dosé :

	gr.		gr.
Matières sèches.	9,78	pour 100. . .	9,50
Substances minérales	0,853	—	0,828
Fer, exprimé en métal	0,00843	—	0,0082

Rapportant à 100 de sérum sec :

	gr.
Substances minérales.	8,715
Fer (métal).	0,0863

Résumé des dosages.

Dans 100 de matières sèches :

	Substances minérales.	Fer, exprimé en métal.
	gr.	gr.
Fibrine.	2,151	0,0466
Globules.	1,325	0,3500
Albumine.	8,715	0,0863

Ainsi, dans les globules, on a dosé sept fois autant de fer que dans la fibrine ; quatre fois aûtant que dans l'albumine.

Voyons si avec ces données on retombe sur la quantité de fer trouvée dans le sang par les dosages exécutés directement sur ce fluide.

La composition du sang a été établie ainsi qu'il suit. A chacun des principes azotés on a alloué la quantité de fer qu'il devait renfermer, d'après les précédentes déterminations.

	Sang de l'homme.	Fer.	Sang de vache.	Fer.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Fibrine.	0,3	0,00014	0,4	0,00019
Albumine.	7,0	0,00604	7,4	0,00639
Globules	12,7	0,04445	10,5	0,03675
Substances minérales.	1,0	»	1,0	»
Eau.	76,0	»	80,7	»
	100,0	0,05068	100,0	0,04333

Par le dosage direct on avait trouvé :

	Fer (métal).
	gr.
Dans 100 grammes de sang de l'homme.	0,051
Dans 100 grammes de sang de bœuf	0,048

En prenant la totalité des dosages faits dans le sang des herbivores, on a, pour 100 grammes,

Fer (métal).............	0gr,038 à 0gr,055

Le fer calculé, d'après sa répartition dans la fibrine, l'albumine et les globules, s'accorde avec le fer dosé dans le sang.

La forte proportion de fer dans les globules tient à la présence de la matière colorante.

L'hématosine extraite du sang défibriné est d'un brun foncé, insipide, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau rendue légèrement alcaline. Les cendres qu'elle laisse sont riches en sesquioxyde de fer. De l'hématosine préparée par MM. Tabourin et Lemaire, professeurs à l'École vétérinaire de Lyon, après avoir été séchée, a donné pour 100

Cendres rouges.....	10,750

dans lesquelles on a dosé :

Fer............	6,330

6,33 de métal équivalant à 9,043 de sesquioxyde, il reste 1,707 de substances minérales unies ou mêlées à l'oxyde de fer. La réaction du nitrate de cérium ayant indiqué la présence de l'acide phosphorique, on a procédé à l'analyse des cendres de l'hématosine. Dans 100 on a trouvé

Sesquioxyde de fer...	84,121
Acide phosphorique...	13,512
Chaux..........	2,986
	100,619

Si l'on considère la chaux comme étant à l'état de phosphate tribasique, PhO^5, 3 CaO, et l'acide phosphorique restant après la saturation de la chaux comme constituant le phosphate de sesquioxyde, $3PhO^5$, $2Fe^2O^3$, la composition des cendres pourrait être représentée par

Sesquioxyde de fer...	75,97
Phosphate de fer.....	19,14
Phosphate de chaux...	5,51
	109,62

sans se préoccuper de la nature des phosphates formés par

l'acide phosphorique, la composition de l'hématosine devient

Matière organique. . . .	89,25
Sesquioxyde de fer. . .	9,04
Acide phosphorique. . .	1,45
Chaux.	0,32
	100,06

Méthode générale pour l'analyse organique immédiate; par M. Fleury, professeur agrégé de chimie au Val-de-Grâce, docteur ès sciences (1).

(Suite et fin.)

IV. — Traitement par l'eau froide.

§ 1. — La substance restée dans l'allonge est débarrassée par un courant d'air de la presque totalité de l'alcool qui l'imprégnait. Une petite portion est bien agitée avec de l'eau qu'on décante dans un vase conique pour voir s'il ne s'y forme pas un dépôt d'amidon reconnaissable au microscope. Puis on essaye de filtrer le liquide dans un petit entonnoir obstrué par du coton; si la filtration est rendue excessivement lente par des matières colloïdes (albumine, gomme, pectine, etc.), on peut essayer si l'eau contenant 10 p. 100 d'alcool ne produirait pas un meilleur résultat. S'il en est ainsi, on traite toute la masse restée dans l'allonge par ce véhicule, on laisse macérer pendant un ou deux jours, et l'on continue l'épuisement. Il ne faudrait pas que cette opération durât plus d'un jour, car en été il pourrait se développer une fermentation dans les matières; une goutte de créosote par demi-litre d'eau employée prévient cette complication. Si l'expérience montre que la filtration est impossible, il faut recourir à l'expression à travers un linge. On choisira un tissu de soie dont les mailles ne se resserrent pas sous l'influence de l'eau; la gaze à blutoir, plus ou moins claire suivant le degré de limpidité que l'on recherche, peut très-bien servir à cet usage. On étend un morceau de ce tissu sur un grand vase

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, p. 10 et 84.

à précipité, on assujettit ses bords avec une ficelle et l'on y fait tomber les matières à filtrer. Quand il ne s'écoule plus rien, on replie les bords du linge de manière à enserrer la masse et l'on transporte le tout sous le plateau d'une petite presse à teintures pharmaceutiques. Le gâteau obtenu par la pression est retiré du linge, délayé dans l'eau, et soumis à des traitements semblables, jusqu'à ce que l'eau ne lui enlève plus rien.

Si une substance renfermait de l'amidon ou de l'inuline, un traitement semblable en éliminerait la plus grande partie. Quand ce cas se présente, que la filtration à la manière ordinaire soit possible ou non, il faut introduire la matière (elle doit être en poudre fine) dans un nouet de linge, et la pétrir sous l'eau dans un mortier en porcelaine. On renouvelle l'eau de temps en temps jusqu'à ce qu'elle cesse d'être laiteuse. Les liqueurs doivent être jetées immédiatement sur un filtre, ou si la filtration ne peut s'effectuer, abandonnées au repos dans un lieu froid. L'amidon ou l'inuline se dépose; on le lave par décantation avec de l'eau alcoolisée, l'on sèche et on pèse.

Il y a peu ou point d'exemples de coexistence dans un végétal de l'amidon et de l'inuline, et les propriétés de l'inuline pure sont si peu connues qu'on ne peut indiquer un procédé de séparation satisfaisant pour ces deux substances.

Le dosage de l'amidon qui vient d'être recommandé est préférable à celui que l'on pourrait vouloir pratiquer en transformant ce principe en glucose; car la diastase ne le transforme qu'incomplétement, et l'acide chlorhydrique lui-même n'agit qu'avec une lenteur extrême, et à une température telle que la cellulose risque fort d'être attaquée. D'ailleurs les gommes et mucilages qui pourraient accompagner l'amidon dans la matière épuisée par l'eau froide se transformeraient aussi en glucose. On ne doit avoir recours à ce moyen que quand l'amidon, excessivement ténu, reste indéfiniment en suspension dans les liqueurs. Si la cellulose très-désagrégée passait avec l'amidon à travers les mailles du tissu, on pourrait, après dessiccation du mélange, dissoudre l'amidon dans une solution de chlorure de zinc concentrée et maintenue à 100 degrés pendant quatre heures.

La dessiccation de l'amidon a dû être faite avec de grandes

précautions pour ne pas former d'empois. On étudie cet amidon au microscope et l'on reconnaît s'il y a eu d'autres corps ténus, des sels insolubles par exemple, entraînés avec lui. Supposons qu'il y ait de l'oxalate de chaux, reconnaissable en général à sa forme cristalline; on devra laver l'amidon avec une solution étendue d'acide chlorhydrique si l'on tient à le conserver pour l'étude, et la perte de poids indiquera la quantité d'oxalate de chaux.

§ 2. — La substance débarrassée de toutes les matières solubles dans l'eau froide, et éventuellement d'amidon ou d'inuline, est pesée à l'état humide, puis on en prend 4 ou 5 grammes qu'on dessèche à 110 degrés et qu'on pèse ensuite. De la perte de poids qu'ils ont subie on déduit le poids de l'eau contenue dans toute la substance, et le poids de cette substance sèche est alors retranché du poids de la substance épuisée par l'alcool : on arrive au poids des matières dissoutes par l'eau.

Les liqueurs aqueuses sont concentrées, puis soumises à l'ébullition. Il peut se produire un trouble ou un dépôt floconneux d'albumine. Ce dépôt est pesé, mais rarement il est exempt de matière colorante, et il serait difficile de l'en débarrasser. La liqueur est concentrée pour essai sur un verre de montre; après refroidissement, on peut observer les cristaux. Ce pourraient être des sels à acides organiques ou minéraux. On concentrerait de même toute la liqueur et l'on examinerait le dépôt suivant l'article II, §§ 2, 3, 4.

Le liquide qui a refusé de cristalliser est essayé sur de petites portions par les réactifs indiqués art. II, section II, § 5. Puis on précipite les liquides restants par l'acétate de plomb. Ce réactif peut précipiter une substance protéique autre que l'albumine, de la parapectine ou quelques principes se rattachant aux gommes. Après la décomposition par l'acide sulfhydrique en présence de l'alcool du précipité plombique, tandis que les acides se dissolvent dans l'alcool où on les recherche comme au § 6, art. II, ces deux matières restent avec le sulfure de plomb. On sèche ce dépôt à 100 degrés, on le pulvérise et on l'agite avec de l'eau froide qui laisse la substance protéique et on dissout l'hydrate de carbone.

Le dépôt de sulfure de plomb épuisé par l'eau froide est di-

géré à chaud avec de l'acide phosphorique de densité 1,04 pour dissoudre la substance protéique; celle-ci se précipite par la saturation de l'acide.

§ 3. — Les eaux mères du traitement par l'acétate de plomb sont saturées par l'ammoniaque, puis additionnées de sous-acétate de plomb. Ici on est bien sûr de précipiter de la gomme, de la pectine, de la matière protéique s'il y en a dans la substance. Le précipité est lavé (s'il ne se décompose pas sous l'influence de l'eau), mis en suspension dans dix fois son volume d'eau, et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré, à une douce température.

La liqueur filtrée peut contenir des acides, de la gomme, des matières protéiques. On la chauffe assez fortement, ce qui peut déterminer le dépôt de ces dernières. On concentre la liqueur si c'est nécessaire, et on additionne une petite quantité de deux fois son volume d'alcool absolu. L'absence de trouble exclut la gomme(pectine)et la matière protéique. Dans le cas contraire, on traite toute la liqueur par l'alcool, on filtre et on sèche le précipité Après l'avoir pesé on le chauffe avec un peu d'eau pour rendre insoluble la matière protéique : si tout se dissout, il n'y a que de la gomme. — Mais ici encore le dépôt de sulfure de plomb pourrait retenir la substance protéique insoluble; on le traiterait alors comme tout à l'heure, par l'acide phosphorique, en se rappelant que l'on peut trouver là presque tous les composés salins contenus dans la plante. Il faut avoir soin surtout de séparer les alcaloïdes par le tannin avant de passer aux opérations suivantes.

§ 4. — La liqueur séparée par filtration du précipité produit par le sous-acétate de plomb peut renfermer de la dextrine, des alcools polyatomiques, des sucres, avec les acides qui n'ont pas été précipités. En y ajoutant trois fois son volume d'alcool absolu on en séparera la dextrine; on filtre et chasse l'alcool par évaporation. Si, à l'aide d'un petit essai, on constate l'existence du glucose ou d'un sucre réducteur quelconque, on le dose à l'aide de la liqueur cupro-potassique. Puis on chauffe une autre partie de la liqueur avec 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique à 70 degrés pendant dix minutes : un second dosage fait connaître la présence du sucre de canne et en indique la pro-

portion, lorsqu'on s'est assuré de l'absence de tout glucoside. Pour isoler cette espèce particulière de sucre, il faudrait opérer sur une quantité de matière assez considérable, mélanger les liqueurs chauffées à 75 degrés avec un lait de baryte, recueillir et laver le sucrate de baryte, le décomposer par un courant d'acide carbonique et faire cristalliser la liqueur filtrée dans un lieu chaud. Lorsque les liqueurs que l'on étudie renferment du sucre incristallisable (lévulose), il faut éviter de les évaporer autrement que dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le dosage de ce sucre en présence du glucose ne pourrait s'effectuer qu'à l'aide d'un appareil propre à mesurer le pouvoir rotatoire des liquides, après qu'on aurait déterminé l'action réductrice du mélange sur la liqueur cupro-potassique. S'il reste des liqueurs sucrées après ces opérations, on les soumet à la fermentation avec un peu de levûre de bière. Le dégagement d'acide carbonique ayant cessé, on filtre et évapore à consistance sirupeuse; il peut se déposer au bout de quelques jours quelque matière infermentescible de la classe des alcools polyatomiques. Car si nous avons tenu compte dans l'exposition qui précède des corps qui se présentent le plus souvent dans les végétaux, il ne faut pas oublier que des corps rares ou inconnus peuvent s'adjoindre à ceux-là. Pour que leur présence ne passe pas inaperçue, il importe de contrôler par des dosages fréquents les résultats de l'analyse qualitative et de chercher obstinément l'explication des propriétés physiques d'une matière dont les corps trouvés ne paraîtraient pas rendre raison.

V. — Traitement par l'eau bouillante.

Ce traitement a pour but d'amener en solution les matières dites mucilagineuses (lichénine, etc.). On chauffe la matière avec un peu d'eau dans une capsule, en agitant continuellement pendant une heure, puis on filtre de suite sur papier, à l'aide d'un entonnoir chauffé à l'eau bouillante : si la filtration est impossible, on exprime à l'aide d'une presse en bois. Ce traitement doit être renouvelé.

On détermine, comme auparavant, le poids du résidu et l'on en déduit le poids de la matière dissoute dans l'eau bouillante.

On concentre les liqueurs, mais pas assez pour qu'elles se prennent en gelée. Au bout de vingt-quatre heures, il pourrait s'y former quelque dépôt; par exemple, un sel peu soluble dans l'eau froide, comme le bitartrate de potasse, aurait pu échapper au traitement précédent. On ajoute à la liqueur de l'eau iodée qui ferait reconnaître un peu d'amidon, qu'un traitement mécanique avait été impuissant à enlever; l'inuline qui serait dans le même cas ne se reconnaîtrait plus qu'à la formation d'un résidu sirupeux non précipitable par le sous-acétate de plomb. D'ailleurs on fera agir sur la liqueur les réactifs énumérés à l'article II, section II, §§ 5 et 6. Si les sels de plomb produisent un trouble, il faut suivre la même marche que dans le chapitre précédent.

VI. — Traitement par l'acide chlorhydrique étendu.

La substance épuisée par l'éther, l'alcool et l'eau est placée dans un vase à précipité et bien délayée avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique à 2 p. 100 : on abandonne le tout pendant deux jours à une douce température, puis on filtre et lave la substance jusqu'à ce que l'eau ne soit plus acide. On détermine de nouveau le poids du résidu séché.

[a]. — Puis on concentre la liqueur; on ajoute à 1 centimètre cube environ une solution saturée d'acétate de soude. Si au bout de quelques heures il ne s'est pas formé un précipité, il n'y a pas d'oxalate de chaux; on examine au microscope celui qui s'est formé lentement.

Un trouble immédiat, d'aspect quelque peu gélatineux, pourrait être produit par du phosphate de peroxyde de fer : ce cas est rare. S'il y a de l'oxalate de chaux, on le précipite de cette façon dans toute la liqueur; après douze heures, on le recueille et le pèse, séché à 100 degrés; ou bien, si la quantité n'en est pas trop faible, on le transforme en sulfate de chaux.

[b]. — Le liquide séparé de l'oxalate de chaux est concentré et sursaturé par la soude caustique. Après vingt-quatre heures de repos, le précipité, s'il existe, est recueilli, lavé et séché. Il ne contient généralement que du phosphate ammoniaco-ma-
[illegible] peut-être des sels de chaux à acides organiques : on a

trouvé des concrétions du premier de ces sels dans quelques bois (1). Cependant il pourrait s'y trouver des restes d'un alcaloïde qui n'aurait pas été dissous par l'éther, l'alcool ou l'eau. On le traite en conséquence par de l'alcool chaud à 90 degrés; on filtre et l'on évapore la liqueur filtrée. Le résidu sera essayé comme il est dit article II, section II, § 2. Ce qui n'a pas été dissous par l'alcool est essayé par la chaleur dans un tube : on y cherche un acide organique s'il y a lieu.

[*c*]. — La liqueur séparée du précipité obtenu en [*b*] est concentrée et neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis on l'essaye par les réactifs des alcaloïdes, tannin, etc. Si plusieurs réactions concordent pour indiquer l'existence d'un corps de cette nature (s'assurer qu'on n'a pas affaire à de l'ammoniaque), on prépare un précipité avec tout le reste de la liqueur et le tannin par exemple. Ce précipité est lavé et mélangé intimement avec de la magnésie ou de l'oxyde de plomb hydraté en excès; on sèche la bouillie à une double chaleur, on pulvérise la masse et on la traite par l'alcool à 90 degrés. Dans le cas où l'on ne choisirait pas le tannin pour agent de précipitation, on pourrait néanmoins se servir toujours d'oxyde de plomb pour déplacer l'alcaloïde. L'alcool évaporé laisserait un résidu à étudier.

Si les essais faits d'après les articles (*a*), (*b*) et (*c*) n'ont abouti qu'à la constatation d'une quantité de matière peu en rapport avec le poids de substance dissoute par l'acide chlorhydrique, il faut se préoccuper de l'existence possible des acides pectique ou métapectique dans les liqueurs, comme le cas se présente souvent lorsqu'on analyse des écorces.

VII. — Traitement par une solution de potasse.

Le reste de la substance est placé dans un vase à précipité et additionné d'une solution de potasse à 2 p. 100 environ. On laisse en digestion pendant deux jours à une température de 50-60 degrés; puis on filtre. Il peut arriver que la masse se gonfle au point de ne pouvoir être filtrée; on peut essayer en l'additionnant d'alcool de diminuer sa viscosité, ou bien la

(1) Abel. *Répertoire de chimie appliquée*, t. 4.

eter sur du coton dans une allonge où l'on comprime de l'air.

[a] — La liqueur alcaline est presque toujours colorée en brun, souvent en brun noir. En sursaturant avec l'acide chlorhydrique on obtient toujours dans ce cas un précipité brun floconneux, contenant les acides de l'humus, mais pouvant aussi contenir des substances protéiques. On traite ce mélange bien lavé par l'acide phosphorique de densité 1,04, pour enlever les matières azotées; ou on le fait digérer pendant quelques heures avec une solution à $\frac{1}{10}$ de carbonate de soude qui dissout les acides de l'humus. L'acide pectique provenant des pectates insolubles se trouverait ici confondu avec les précédents. Pour le chercher spécialement, il faudrait, après le traitement par l'eau froide (art. IV), faire agir sur les matières une solution de potasse à $\frac{1}{15}$, puis de l'acide chlorhydrique faible, enfin de la potasse. La dissolution de pectate alcalin serait précipitée par l'alcool et le précipité décomposé par l'acide chlorhydrique.

Un autre moyen moins direct, mais presque aussi sûr, de déterminer la proportion relative des deux substances consiste à les sécher et à doser l'azote dans une petite portion. Le poids de l'azote multiplié par 16 1/2 donne la quantité approximative de la matière protéique, et l'on s'en sert pour calculer l'autre. La liqueur séparée par filtration des acides ulmiques purs ou impurs peut contenir encore quelque peu de ces substances, mais il n'y a aucun moyen de les en retirer.

[b] — Le résidu qui reste après le traitement par la potasse, et dont on a déjà déterminé le poids, est ordinairement considéré comme de la cellulose. Mais il peut encore contenir des matières colorantes et des combinaisons minérales; par exemple de l'acide siliciqne; sans compter ce qu'on a appelé la matière incrustante. En le traitant par une dissolution d'hypochlorite de soude, on élimine les substances organiques que nous venons de mentionner. Le reste doit être étudié au microscope et essayé par le réactif de Schweitzer; s'il s'y dissout, on peut employer ce moyen pour séparer les composés minéraux qui n'ont pas été enlevés par l'acide chlorhydrique. Sinon, il faut incinérer la matière fibreuse à une aussi basse température que possible et

recueillir les cendres. La perte de poids représente la cellulose pure.

[c] — D'ordinaire on représente la partie minérale des organes des végétaux par les cendres que laissent cent parties du corps incinéré. Cette manière d'envisager les choses est défectueuse. En effet, les sels à acide organique et à base minérale laissent pour résidu des carbonates (en supposant qu'on ait traité les sels par le carbonate d'ammoniaque) qui ne préexistaient pas : en outre, sous l'influence d'une température élevée et du charbon, il peut se produire des changements dans la constitution des sels inorganiques eux-mêmes. Le poids des cendres ne doit donc pas venir s'ajouter à celui de toutes les substances organiques déterminées antérieurement. Cependant on y trouve les éléments du dosage exact des bases fixes et des acides peu altérables, comme l'acide phosphorique, l'acide silicique. Quant aux acides organiques, ils ont été trouvés dans les liqueurs obtenues pendant le cours des opérations précédemment décrites, et si leur quantité paraît assez importante, on peut les y doser à l'état de précipité salin ou de résidu bien défini.

VIII. — Distillation avec de l'eau.

Dans la marche de l'analyse qui a été suivie jusqu'à présent, il n'a pas été tenu un compte suffisant des essences ou autres matières volatiles contenues dans la plante. On a bien dû s'apercevoir de leur présence dans l'extrait éthéré, mais si la quantité en était faible, on n'aurait pu s'en former qu'une idée très-vague. Pour les rechercher, on opérera sur un kilogramme de matière, qui servira du reste en même temps à plusieurs investigations.

[a] — On fait macérer pendant quelques heures les matières bien hachées dans l'eau, puis on les introduit dans le bain-marie d'un alambic et, s'il est possible, sur un diaphragme percé de trous au-dessous duquel on fait arriver un courant de vapeur d'eau. On distille jusqu'à ce que l'eau n'ait plus d'odeur aromatique ni de réaction acide, et l'on reçoit le produit dans un récipient florentin. L'essence peut surnager, ou tomber au fond du liquide : on la laisse en repos quelque temps pour lui per-

mettre de s'éclaircir, ainsi que l'eau : si l'essence se figeait on maintiendrait le tout dans un endroit chaud. On enlève l'essence avec une fine mèche en coton faisant l'office de siphon. Si aucune essence ne s'est séparée de la liqueur distillée, on l'agite avec le cinquième de son volume d'éther, on laisse reposer et décante l'éther : ce liquide est abandonné à l'évaporation spontanée, et à la fin on agite l'essence avec une petite quantité d'eau pour lui enlever les acides qu'elle peut contenir. Cette eau est réunie à l'eau distillée.

L'essence qui a été ainsi isolée présente certaines propriétés physiques qu'on détermine. On la distille dans un courant lent d'acide carbonique, en observant la température pendant cette opération : on changerait le récipient toutes les fois que la température varierait brusquement, dans le but d'isoler les différents principes constitutifs de l'essence.

[*b*] — L'eau distillée est acide, je suppose. On y recherche l'acide cyanhydrique, et on le dose dans un volume connu à l'aide d'une solution titrée de sulfate de cuivre. Puis on traite tout le reste de l'eau par du carbonate de baryte artificiel et l'on évapore jusqu'à réduction à une cinquantaine de grammes. Après filtration, on fait cristalliser. Il ne peut y avoir là que des acides inférieurs de la série formique.

Après la distillation, on pèse le bain-marie (dont on doit avoir la tare) avec les matières qu'il contient, et connaissant le poids de la substance sèche, on calcule approximativement celui de l'eau qui l'imprègne. On en ajoute assez pour tripler le poids de la substance et ensuite on met de l'alcool à 90 p. 100, en volume égal à celui de l'eau. Après agitation, on remonte l'appareil distillatoire, et l'on chauffe très-modérément pendant douze heures, de telle sorte qu'il ne distille que fort peu d'alcool. Puis les matières sont jetées sur un fort blutoir en lin tendu sur un châssis. On accélère l'écoulement du liquide en agitant la masse sur toile avec une spatule. Lorsque tout s'est écoulé, on soumet le dépôt à une forte pression ; on le replace dans l'alambic, et l'additionne d'alcool à 45 degrés jusqu'à formation d'une bouillie, qu'on filtre encore sur toile et exprime fortement. Il faut encore renouveler la même opération.

Les liqueurs alcooliques réunies sont soumises à la distillation dans l'alambic; on enlève le chapiteau pour permettre aux derniers restes de l'alcool de se dissiper, et on laisse la liqueur chauffée par l'eau de la cucurbite se partager en plusieurs couches de différente densité.

On peut ainsi obtenir : soit une seule liqueur claire, cas le plus rare, soit trois couches, comme nous l'avons dit dans l'art. *II*.

Après douze heures, on sépare les trois couches.

[*c*] — (α). — La masse résineuse est ordinairement d'une couleur foncée et peut contenir des particules étrangères entraînées par l'expression à travers les mailles. On la pulvérise et la traite par de l'eau renfermant 1/20 de son poids d'acide chlorhydrique, en agitant de temps en temps pendant quelques heures. Puis on filtre et lave. La liqueur acide évaporée peut laisser un dépôt cristallin qu'on examinera suivant le § 2, section II, art. II.

La masse résineuse après le traitement par l'acide chlorhydrique sera comparée aux résines déjà obtenues dans le courant de l'analyse, art. II, section III, et art. III, § 2.

(β) — La graisse est traitée comme la résine par de l'acide chlorhydrique dans le but de rechercher un alcaloïde, puis le corps gras lui même est comparé à ceux déjà obtenus dans l'art. II, section I.

Une petite portion de la substance aqueuse (qui est acide à moins d'un cas tout exceptionnel) est sursaturée par l'ammoniaque. S'il n'y a pas précipité, on emploie le carbonate de soude ou la soude caustique dans le but d'en obtenir un. Supposons que cela ait lieu, on recueille le précipité, on le sèche et on le traite par l'alcool à 90 degrés pour rechercher dans la solution un alcaloïde suivant l'art. II, section II, § 2.

— γ — La liqueur séparée du précipité, ou celle qui n'en a pas fourni est saturée par l'acide acétique et précipitée par l'acétate de plomb, comme au § 6, section II, art. II, dans le but de compléter les résultats y obtenus.

Le dépôt épuisé par l'alcool à 45 degrés contient encore la plus grande partie de la gomme ou pectine que renfermait la substance, et peut servir à cette recherche, si les résultats de

l'art. IV n'étaient pas satisfaisants. On le débarrasse complétement d'alcool, puis l'agite avec l'eau tiède, filtre, presse et décante la liqueur éclaircie, pour la mélanger d'alcool, etc.

IX. — Distillation avec de l'eau acide.

L'utilité de ce chapitre repose sur cette considération qu'on trouvera plus facilement les petites quantités de certains acides en les recherchant particulièrement, qu'en étudiant séparément plusieurs produits qui pourraient les contenir. La distillation d'une plante à la vapeur fait déjà passer dans le récipient une partie des acides volatils libres et la totalité de l'acide prussique. Pour compléter les notions qu'on a pu acquérir à cet égard, il faut distiller au moins 1 kilogramme de matière (et quelquefois beaucoup plus) avec de l'acide phosphorique. Cet acide est préférable à l'acide sulfurique parce qu'il se décompose moins facilement au contact des matières organiques.

On simplifie bien l'opération si, tenant compte de ce que les acides volatils sont contenus dans les végétaux à l'état de sels solubles, on soumet à la distillation un extrait aqueux. Cet extrait se prépare en versant sur la plante finement hachée quatre à six fois son poids d'eau, et laissant digérer pendant un jour à une douce température. On filtre sur toile, on exprime et on ajoute à la liqueur de l'acide phosphorique de densité 1,16 à la dose de 50 à 60 grammes par kilog. de liquide. Puis on filtre, car avant l'addition de l'acide, cette opération aurait été impossible ou très-difficile. A la liqueur on ajoute du sulfate d'argent jusqu'à cessation de précipité ; le chlorure d'argent est recueilli sur filtre et la liqueur distillée aux deux tiers dans une cornue, avec fractionnement des produits suivant la température.

On traite comme il est dit au § 3, section I, article II, les produits de la distillation, en n'oubliant pas que l'on peut rencontrer ici des acides de plusieurs séries, connus ou inconnus. Mais l'acide cyanhydrique ne doit pas être recherché de cette façon.

Le résidu de la distillation des acides volatils ne peut guère être employé à la recherche des acides fixes, à cause de la grande

quantité d'acide phosphorique qu'il renferme ; mais on pourrait le faire servir à la recherche des alcaloïdes volatils.

X. — Distillation avec un alcali.

Pour l'étude à fond des alcaloïdes volatils il faut aussi employer au moins 1 kilog de matière brute. On prépare avec de l'eau renfermant 4 p. 100 d'acide chlorhydrique un extrait liquide de la plante, par macération et expression. Puis on sature avec un lait de chaux et l'on ajoute un excès de cette base d'environ 25 gr. par kilog. de matière brute. On distille si l'on veut dans une chaudière en cuivre, et l'on reçoit les liqueurs dans un récipient refroidi.

Si la matière première fait défaut, on peut utiliser pour cette recherche le résidu acidé de l'article précédent, mais en le neutralisant par la soude pour éviter la production d'un phosphate de chaux insoluble.

La liqueur distillée est exactement saturée avec de l'acide sulfurique étendu et titré, puis évaporée d'abord au bain-marie, et après une forte concentration placée dans un vase taré que l'on expose dans le vide.

Quand il n'y a plus diminution de poids, le résidu salin est pesé, pulvérisé si c'est nécessaire, et agité dans un matras avec de l'alcool absolu. La partie insoluble (sulfate d'ammoniaque) est recueillie sur un filtre pesé d'avance, lavée avec de l'alcool absolu, séchée dans le vide et pesée. On obtient alors le poids des sulfates d'alcaloïdes par différence. Connaissant la quantité totale d'acide sulfurique employée et celle qui est contenue dans le sulfate d'ammoniaque, on en déduit celle qui est combinée aux alcaloïdes et par suite leur poids, si les sulfates sont anhydres.

Pour isoler les alcaloïdes, on peut décomposer leurs sulfates par de la soude caustique dans une petite cornue, recueillir ce qui se dégage par une douce chaleur (ce peut être de la triméthylamine), puis verser dans une allonge à robinet le contenu de la cornue. On y verse de l'éther et, après une forte agitation et un repos prolongé, on laisse couler la solution aqueuse. L'éther qui peut être un peu hydraté est laissé en contact avec

un peu de chlorure de calcium fondu, puis distillé dans le vide. L'alcaloïde reste à l'état de pureté. Si l'on soupçonnait un mélange, il faudrait le distiller dans un courant d'hydrogène, en fractionnant les produits d'après la marche du thermomètre (1).

Fabrication de l'acide phosphorique et de divers phosphates sur une grande échelle; par M. BLANCHARD, à Puteaux.

La matière première employée par M. Blanchard est le phosphate de chaux fossile du département du Lot qui renferme de 52 à 80 p. 100 de phosphate tribasique de chaux. D'après M. Bang l'habile directeur des travaux chimiques de l'usine, la composition moyenne de ce riche minerai serait :

Phosphate de chaux tribasique.	72 p. 100
Carbonate de chaux.	7 à 8 —
Peroxyde de fer phosphaté.	2 —
Fluorure de calcium.	4 à 5 —
Silicates de chaux et d'alumine.	10 —

Dans beaucoup d'échantillons il existe en outre quelques millièmes d'iode, particulièrement dans les phosphates gris.

Le traitement du phosphate pulvérisé par l'acide sulfurique s'opère dans de grandes cuves; on emploie l'acide de 50 à 53 degrés. 1,000 parties de cet acide sont brassées pendant un quart d'heure avec un poids égal de phosphate; on attend pendans une demi-heure que la réaction se complète et l'on obtient ainsi un produit spongieux qui peut être mis immédiatement en barriques pour être expédié aux fabricants d'engrais ou directement aux agriculteurs. Pendant l'opération il se dégage d'abord des vapeurs d'un noir brun auxquelles succèdent de magnifiques vapeurs violettes d'iode. Ces diverses vapeurs, malgré leur abondance et l'acide fluorhydrique qui en fait

---

(1) En rédigeant ce mémoire d'après des leçons faites au Val-de-Grâce, nous avons cru combler une lacune qui existe dans tous les traités de chimie publiés en France. La marche que nous avons suivie dans notre exposition est essentiellement celle adoptée par M. Wittstein dans l'ouvrage intitulé : *Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen*, mais nous lui avons fait subir d'importantes modifications de fond et de forme.

partie, ne paraissent avoir aucune influence fâcheuse sur la santé des ouvriers.

Les principaux produits de l'usine sont d'abord deux types de superphosphates de chaux pour l'agriculture, l'un contenant 10 à 11 et l'autre 17 à 18 p. 100 d'acide phosphorique rendu soluble, l'acide phosphorique concentré de 45 à 50 degrés Baumé, le phosphate d'ammoniaque tribasique pour les fabriques et raffineries de sucre, le phosphate de soude ordinaire cristallisé, du phosphate d'ammoniaque à un équivalent de base pour la pharmacie, etc.

Pour faire l'acide phosphorique on emploie des poids égaux d'acide sulfurique et du phosphate fossile; seulement, après quelques instants, on ajoute 1,200 kilogrammes d'eau pour 1,000 de phosphate en continuant à brásser. Au bout d'une heure, on enlève le produit boueux qui s'est formé et on le soumet à la presse hydraulique dans des toiles grossières entourées de douilles en bois criblées de trous.

Il s'écoule une solution de phosphate acide de chaux marquant 18 degrés qui, recueillie dans une citerne, est employée soit à faire les phosphates alcalins, soit à préparer l'acide phosphorique pur, que l'on obtient en enlevant au phosphate acide le dernier équivalent de chaux qu'il contient par l'addition d'un équivalent d'acide sulfurique et évaporant la liqueur séparée par décantation du sulfate de chaux qui s'est formé.

M. Blanchard prépare ainsi de l'acide phosphorique à 61 degrés Baumé. (*Extrait d'un rapport fait par M. Barral à la Société d'encouragement.*) F. B.

Sur la théorie de l'explosion des composés détonants; par MM. Champion et Pellet.

MM. Champion et Pellet ont démontré par des expériences directes que la chaleur et le choc des gaz n'interviennent pas dans l'explosion des composés détonants.

Dans une première expérience, ils ont réuni, au moyen d'une bande de papier, deux tubes de verre vert, ayant une longueur totale de 2 ^{m} 40 et un diamètre intérieur de 13 millimètres.

Ils ont introduit dans chaque extrémité environ 0 ^{gr} 03 d'iodure d'azote, placé dans une nacelle de papier. L'explosion provoquée d'un côté par frottement ou à l'aide d'un fil de fer chauffé, a déterminé immédiatement celle de l'iodure placé à l'autre extrémité. En augmentant la longueur du tube, ils ont pu obtenir la détonation même à 7 mètres de distance.

Les auteurs se sont assurés que l'explosion n'est pas due au choc de l'air. — En séparant les deux tubes par un espace de 5 à 6 millimètres, l'explosion ne se manifeste plus.

Dans une deuxième expérience, MM. Champion et Pellet ont placé l'iodure d'azote humide sur les cordes d'une contre basse, en le maintenant avec un fragment de baudruche; l'iodure étant desséché, on a fait vibrer les cordes au moyen de l'archet. Un coup d'archet suffisait pour provoquer l'explosion, mais dans aucun cas, l'iodure placé sur les cordes les plus basses n'a détoné; si l'on détend les cordes, l'explosion n'a pas lieu.

On a placé de l'iodure d'azote sur deux tamtams chinois, l'un, rendant des sons très graves et l'autre fournissant des sons plus élevés. Ces instruments ont été mis en vibration à l'aide d'un tampon, et l'on a observé que le premier n'a pas influencé l'iodure, tandis que l'autre provoquait l'explosion.

On a placé deux miroirs paraboliques d'un diamètre de 50 centimètres à la distance de 2 ^{m} 50, on a mis à l'un des foyers et entre les deux miroirs quelques centigrammes d'iodure d'azote; puis on a fait détoner à l'autre foyer une forte goutte de nitroglycérine. L'iodure placé au foyer a détoné, tandis que l'autre n'a pas été influencé.

On peut remplacer dans cette expérience la nitroglycérine par du fulminate de mercure et même par de l'iodure d'azote, pourvu qu'on fasse détoner environ un gramme de ce composé.

Les auteurs ont démontré, par des expériences et des calculs, que l'explosion de l'iodure d'azote n'est pas causée par la chaleur produite par la détonation de la nitroglycérine, concentrée à l'autre foyer. On a soigneusement recouvert les deux miroirs de noir de fumée et l'on a fait détoner à l'un des foyers 0 ^{gr} 03

de nitroglycérine ; l'iodure d'azote placé à l'autre foyer a détoné également.

L'explosion des composés détonants paraît donc due à un mouvement vibratoire particulier qui varie avec leur constitution et leurs propriétés. P.

Sur l'existence d'un alcali organique dans le boldo; par MM. Edme Bourgoin et Cl. Verne.

Le boldo est un arbre originaire du Chili, pouvant atteindre 5 à 6 mètres de hauteur, appartenant à la famille des mominiacées. Il a d'abord été attribué à un laurier, le *laurus dioicus* de Dombey. C'est le *boldoa fragans* de de Jussieu, le *ruizia fragans* de Ruiz et Davon, le *peumus fragans* de Persoz. M. Baillon l'a décrit récemment sous le nom de *peumus boldus*. Les feuilles ont une saveur forte, piquante et camphrée. Elles contiennent de l'huile essentielle et un alcali organique que nous proposons de désigner sous le nom de boldine. Voici comment nos recherches analytiques ont été faites.

Des feuilles pulvérisées ont été épuisées par de l'éther lavé dans un appareil à déplacement, traitement qui fournit une teinture très-chargée, aromatique, d'une belle couleur verte. Lorsqu'on soumet ce liquide à la distillation, le thermomètre, après le départ de l'éther, se fixe à 185° et l'on recueille alors une certaine quantité d'une huile essentielle qui rappelle l'odeur de la plante ; le thermomètre monte ensuite graduellement jusque vers 230°, température à laquelle il reste quelque temps stationnaire, pour reprendre sa marche ascendante jusque vers 300°.

Ces faits démontrent que l'éther s'empare des produits volatils complexes, en d'autres termes que l'huile volatile de boldo est un mélange de plusieurs corps, conformément à ce qu'on observe du reste dans la plupart des végétaux aromatiques.

La poudre, ne cédant plus rien à l'éther, a été épuisée par l'alcool à 90°, contenant en dissolution de l'acide tartrique. On a obtenu à l'évaporation un résidu sirupeux, acide, qui a été agité avec de l'éther lavé, afin d'enlever une matière brune,

odorante, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans les acides. Après saturation dans le bicarbonate de potasse, on a agité de nouveau avec de l'éther, qui s'empare alors d'une matière présentant toutes les réactions caractéristiques des alcaloïdes : c'est la boldine impure.

Pour la purifier, on la reprend par de l'eau acidulée avec de l'acide acétique, et on la précipite par de l'ammoniaque ajoutée en léger excès.

La boldine n'existe qu'en petite quantité dans les feuilles sur lesquelles nous avons opéré, environ 1/000 ; de plus, on l'obtient difficilement pure, parce que la matière aromatique citée plus haut, soluble dans les acides, l'accompagne avec une grande persistance.

Le mode opératoire que nous venons de décrire constitue plutôt un procédé de recherches qu'un procédé d'extraction. Après un grand nombre d'essais qui nous ont pris beaucoup de temps et qu'il est inutile de rappeler ici, nous avons adopté la marche suivante.

Des feuilles grossièrement pulvérisées ont été épuisées par infusion avec de l'eau additionnée de 30 grammes d'acide acétique par kilog. de produit. Le liquide filtré, puis évaporé au bain-marie, a été amené en consistance de miel épais : il est acide et renferme, outre l'alcaloïde et un peu de matières aromatiques, une grande quantité d'acétate de chaux. Quand on remplace l'acide acétique par de l'acide citrique, l'alcool y fait naître un volumineux précipité de citrate de chaux ; avec l'acide sulfurique, il se forme un abondant dépôt de sulfate de chaux. Ces faits indiquent dans les feuilles la présence en forte porportion d'un sel calcaire.

L'opération est terminée comme à l'ordinaire, c'est-à-dire qu'après un lavage à l'éther, on sature par le bi-carbonate alcalin, et l'on enlève l'alcaloïde au moyen de l'éther. Celui-ci, à l'évaporation, laisse un résidu qui est repris par de l'acide acétique étendu, puis précipité par l'ammoniaque. Il est ordinairement nécessaire de répéter une seconde fois ce traitement pour débarrasser l'alcaloïde d'une petite quantité de matière jaune.

La boldine est très-peu soluble dans l'eau, à laquelle elle

communique cependant une réaction alcaline et une saveur manifestement amère. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, dans les alcalis caustiques, sensiblement soluble dans la benzine cristallisable. En solution dans les acides, elle précipite par l'ammoniaque, par l'iodure double de mercure et de potassium, donne avec l'eau iodée un précipité brun marron.

L'acide azotique concentré la colore immédiatement en rouge; même coloration à froid avec l'acide sulfurique.

La faible quantité d'alcaloïde contenu dans la plante, ainsi que la difficulté d'obtenir un produit pur, ne nous permet pas de donner des détails plus complets sur la boldine. Nous continuons nos recherches et nous ne publions ce premier mémoire que pour prendre date.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur une nouvelle base organique dérivée des sucres; par M. G. Bouchardat.

On connaît un certain nombre de bases organiques artificielles renfermant de l'oxygène au nombre de leurs éléments. Ces composés ont été préparés au moyen d'alcools polyatomiques. Tels sont : 1° la glycéramine, obtenue au moyen des éthers chlorhydrique et bromhydrique de la glycérine; 2° les oxyéthyléniques, préparées au moyen de la chlorhydrine du glycol.

J'ai également obtenu un alcali puissant, la dulcitamine $C^{12}H^{15}AzO^{10}$, en faisant réagir l'ammoniaque sur les éthers chlorhydrique et bromhydrique de la dulcite $C^{12}H^{14}O^{12}$. La composition de tous ces composés les rapproche des alcaloïdes naturels, et l'on peut vraisemblablement envisager ces deux derniers produits comme faisant partie de séries de bases organiques azotées et oxygénées dont les termes les plus simples sont précisément la glycéramine, l'oxyéthylamine et la dulcitamine.

La dulcitamine est la base organique simple connue qui

renferme la plus forte proportion d'oxygène au nombre de ses éléments.

On prépare le chlorhydrate de dulcitamine en chauffant à 100 degrés pendant six heures 1 partie de dulcitane monochlorhydrique $C^{2}H^{11}ClO^{8}$ et 10 parties d'alcool saturé de gaz ammoniac. Il ne se sépare pas de sel ammoniac. Le produit de la réaction est composé de chlorhydrate de dulcitamine, d'un peu de dulcitane et de chlorhydrate d'ammoniaque en quantité correspondante à la dulcitane régénérée. On sépare le chlorhydrate d'ammoniaque au moyen de l'alcool absolu; on ajoute ensuite de l'éther à la solution alcoolique de chlorhydrate de dulcitamine, de façon que les deux liquides ne se mélangent que très-lentement. On obtient le chlorhydrate de la base sous forme de longues aiguilles. La formation du chlorhydrate de dulcitamine a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{11}ClO^{8} + H^{2}O^{2} + AzH^{3} = C^{12}H^{15}AzO^{8}HCl.$$

Il y a fixation des éléments de l'eau et de ceux de l'ammoniaque, de sorte que l'on obtient un dérivé de la dulcite et non pas de la dulcitane. La même particularité se présente d'ailleurs dans la préparation de la glycéramine au moyen de l'épichlorhydrine.

Le chlorhydrate de dulcitamine est très-peu soluble dans l'alcool éthéré; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. On ne l'obtient que très-difficilement à l'état cristallisé par l'évaporation de pareilles solutions. Sa solution aqueuse est neutre au papier de tournesol; elle a une saveur à peine sucrée.

Le chlorhydrate de dulcitamine, traité par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, fournit la dulcitamine à l'état libre. C'est une base puissante, qui déplace l'ammoniaque de ses combinaisons; ses solutions bleuissent énergiquement le papier de tournesol rouge; elles attirent l'acide carbonique de l'air; par l'évaporation, la dulcitamine se concrète sous forme d'un sirop incristallisable. Elle forme, avec les acides, des sels neutres difficilement cristallisables.

La dulcitamine prend également naissance quand on fait agir l'ammoniaque sur la dulcite dichlorhydrique ou dibromhydrique. Il y a élimination de chlorhydrate ou de bromhydrate

d'ammoniaque et fixation simultanée de deux équivalents d'eau :

$$C^{12}H^{12}Cl^{2}O^{8} + 2AzH^{3} + H^{2}O^{2} - AzH^{4}Cl = C^{12}H^{15}AzO^{10}HCl.$$

Le chlorhydrate de dulcitamine forme avec le chlorure de platine une combinaison très-soluble dans l'eau et l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Ce composé cristallise sous forme de longues aiguilles d'un jaune orangé; sa composition répond à la formule $C^{12}H^{15}AzO^{10}HClPtCl^{2}$. Le chloroplatinate de dulcitamine chauffé fond en se décomposant et en dégageant des vapeurs qui rappellent à la fin l'odeur du sucre brûlé et celle de la corne brûlée; il reste un résidu très-volumineux de charbon et de platine.

Le chlorure d'or fournit également un chlorure double, mais difficilement cristallisable.

La dulcitamine approche par toutes ses propriétés de la glycéramine $C^{6}H^{9}AzO^{4}$, alcali dérivé de la glycérine. Le mode de formation de ces deux composés s'accomplit de la même manière. Ces faits établissent un nouveau rapprochement entre la glycérine alcooltriatomique et la dulcite alcoolhexatomique.

Sur la transformation des pyrophosphates en phosphates; par M. Prinvault.

Les travaux de Graham et ceux de M. Fremy ont établi que la capacité de saturation des acides polybasiques peut varier sous l'influence de la chaleur et des bases. C'est ainsi que, par l'action des alcalis, les pyrophosphates se changent en phosphates, les tartralates et les tartrélates en tartrates, les antimoniates en métaantimoniates, les métastannates en stannates. Cette Note a pour but de montrer que cette transformation peut se produire encore sous d'autres influences; elle contient les premières indications d'un travail d'ensemble que j'ai entrepris sur les variations d'atomicité des corps polybasiques. Mes expériences se sont d'abord appliquées aux pyrophosphates.

1° *Action de l'acide borique.* — Lorsqu'on fait agir, par voie de fusion, de l'acide borique sur le pyrophosphate de soude, on

constate, en reprenant par l'eau le produit de la réaction, qu'il s'est formé du phosphate de soude ordinaire. Le pyrophosphate de soude a donc absorbé un équivalent d'eau de constitution, sous l'influence de l'acide borique.

Il est difficile de se rendre compte analytiquement du rôle de l'acide borique, parce que l'eau et l'alcool détruisent la combinaison qui a dû se former par voie sèche. Forcé d'opérer synthétiquement, j'ai cherché quelle est la quantité d'acide borique capable de produire la transformation complète du pyrophosphate en phosphate. L'expérience a prouvé qu'un équivalent d'acide borique agit sur un équivalent de pyrophosphate. Donc la combinaison PhO^5, $2NaO$, BoO^3, qui ne peut pas être caractérisée par l'analyse, est définie parce qu'elle correspond à l'action complète de l'acide borique sur le pyrophosphate.

Il reste à résoudre cette question : Comment l'acide borique agit-il pour opérer la transformation? Est-ce comme acide ou comme base?

S'il agit comme acide, il doit se porter sur la soude du pyrophosphate; mais d'après Graham, le pyrophosphate se change en métaphosphate quand on lui enlève de la base; si l'acide borique agit comme un acide, son action devrait donner naissance à du métaphosphate. Comme il ne s'en forme pas, on peut admettre que l'acide borique ne s'est pas fixé sur l'alcali du pyrophosphate.

Il n'agit pas non plus comme base; car il ne produit pas de phosphate de soude tribasique, et j'ai constaté que la plupart des acides métalliques agissent sur le pyrophosphate selon la formule suivante

$$3(PhO^5, 2NaO) + 3MO = PhO^5, 3MO + 2(PhO^5, 3NaO).$$

Ces deux hypothèses exclues, il reste à penser qu'il se forme, dans cette réaction un phosphoborate de soude, que l'eau décompose en acide borique et en phosphate ordinaire. Les faits suivants, qui se rapportent à l'acide sulfurique, paraissent confirmer cette manière de voir.

2° *Action de l'acide sulfurique.* — On sait que l'acide sulfurique transforme les pyrophosphates en phosphates, et l'on

admet que, dans cette réaction, l'acide pyrophosphorique est d'abord mis en liberté, et qu'il est ensuite changé en acide phosphorique par l'action de l'eau.

Pour vérifier l'exactitude de cette interprétation, j'ai mis l'acide sulfurique monohydraté en rapport avec les pyrophosphates alcalins, et l'opération a été conduite comme s'il s'agissait de préparer le bisulfate en partant d'un sulfate alcalin. Lorsque le dégagement des vapeurs sulfuriques a cessé, le produit de la réaction est dissous dans l'eau acidulée d'acide phosphorique; par l'évaporation, il se dépose, si l'on a agi sur le pyrophosphate de potasse, des paillettes brillantes d'un sel ternaire qui a pour formule PhO^5, $2(SO^3, KO)$, $HO + Aq$.

Analyses.

	PhO^5.	SO^3.	KO.
	gr	gr	gr.
Matière	0,695	0,558	0,427
Calculé	0,187	0,169	0,152
Trouvé	0,195	0,163	0,146
Matière	0,638	0,206	0,995
Calculé	0,172	0,063	0,355
Trouvé	0,179	0,061	0,339

La proportion d'acide phosphorique trouvée est un peu trop forte; cela tient à ce que le sel est obtenu dans une solution aqueuse de cet acide.

Ce sel est aussi obtenu facilement en traitant le phosphate acide de potasse par l'acide sulfurique; cette méthode permet de produire le sel d'ammoniaque correspondant. La réaction semble être la suivante :

$$2(PhO^5, KO, 2HO) + 2(SO^3, HO) = \left\{ \begin{array}{l} PhO^5, 2(SO^3,KO), HO + 2HO \\ + PhO^5, 3HO. \end{array} \right.$$

Le sel est inaltérable à l'air. La chaleur lui fait perdre 1 équivalent d'eau à 200 degrés; le second équivalent d'eau n'est chassé qu'à la température rouge, au moment où le sel se décompose en acide sulfurique et en pyrophosphate de potasse. A 200 degrés, la formule est donc PhO^5, $2(SO^3, KO)$, HO; c'est ce corps qui se forme par l'action directe de l'acide sulfurique sur le pyrophosphate de potasse; il absorbe 1 équivalent d'eau pour cristalliser. L'eau pure décompose le sel en produisant de l'acide phosphorique et du sulfate de potasse.

L'acide qui correspondrait à ce sel a pour formule

$$PhO^5, 2(SO^3, HO), HO.$$

En traitant, sur cette indication, l'acide métaphosphorique par deux équivalents d'acide sulfurique, on obtient un liquide sirupeux, incristallisable, que l'eau décompose instantanément en acide phosphorique tribasique et en acide sulfurique. La liqueur n'est plus précipitée par l'albumine. Cette propriété indique que nous n'avons pas eu entre nos mains un mélange, mais une véritable combinaison; elle montre l'existence d'un acide double, correspondant aux sels alcalins qui ont été décrits Cet acide résulte de l'élimination de deux molécules d'eau sur les molécules de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

La formule que nous adoptons pour l'acide et les sels a en vue leur décomposition par l'eau. Dans cette décomposition, l'acide phosphorique est régénéré, l'acide sulfurique ou le sulfate de potasse étant remplacé par un nombre équivalent de molécules d'eau.

Quand l'acide pyrophosphorique d'un pyrophosphate se transforme en acide phosphorique sous l'influence de l'acide sulfurique, la cause de sa transformation est donc la production du phosphosulfate alcalin; sous l'influence de l'acide borique, il se forme un phosphoborate et la réaction s'achève de même.

Je m'abstiens, quant à présent, de toute considération théorique, et je me borne à constater le passage du type pyrophosphate au type phosphate par l'intermédiaire de sels à acide double. Je me propose de proposer prochainement une étude analogue sur les arséniates et sur les métaphosphates.

Sur la dissociation de l'acide carbonique sous l'influence de l'effluve électrique; par M. ARNOULD THENARD.

Quand, dans un tube de verre analogue à celui dont se sert M. Houzeau pour la préparation de l'ozone, on fait passer un courant lent d'acide carbonique, 4 à 8 pour 100 du gaz se décomposent et donnent, après l'absorption de l'acide carbonique excédant par la potasse, un mélange de 1 volume d'oxyde de

carbone et 1/2 volume d'oxygène. J'ai obtenu ainsi, en trente heures, 265 centimètres cubes de ce mélange.

L'oxygène est d'ailleurs sensiblement ozoné; l'odeur du gaz, son action sur l'iodure de potassium et la liqueur bleue d'indigo ne laissent aucun doute à cet égard. Cependant, il l'est si faiblement, que jusqu'ici je n'ai pu par l'absorption directe en déterminer la proportion. D'après cela, on serait vraiment, *à priori*, tenté de croire que, le travail électrique se portant plutôt du côté de la dissociation des éléments de l'acide carbonique, il n'en reste plus ou presque plus pour l'ozonification de l'oxygène.

Quelle est la portée de ce phénomène? Que deviendront les autres gaz ou des vapeurs soumises à la même influence; quelles réactions leurs mélanges engendreront-ils? L'expérience seule peut décider. Je vais la poursuivre, et si elle me donne des détails intéressants, je m'empresserai de les soumettre au jugement de l'Académie.

Formation de l'acétylène par la décharge obscure;
par M. Berthelot.

1. L'acétylène prend naissance, comme je l'ai établi, lorsque la vapeur d'un composé organique quelconque est traversée par une série d'étincelles électriques. Ayant eu occasion, il y a quelques années, d'exposer dans mes cours le procédé de M. Babo pour préparer l'ozone, au moyen d'un appareil à forte tension dont la décharge s'effectue sans étincelle à travers une grande épaisseur de verre, j'ai fait quelques essais avec le même appareil, sur la formation de l'acétylène. Je faisais passer dans les tubes de l'hydrogène chargé de vapeurs hydrocarbonées. L'expérience, prolongée pendant plus d'une heure, a fourni en effet de l'acétylène, mais à l'état de traces presque insensibles; j'ai signalé ailleurs ce résultat. Récemment, j'ai répété l'expérience avec l'appareil imaginé par M. Houzeau pour la production de l'ozone. Dans les conditions où j'opérais, la décharge avait lieu sans étincelle très-brillante, mais cependant avec des étincelles véritables, peu lumineuses, que l'on pouvait aperce-

voir en y faisant attention. L'acétylène s'est encore formé, toujours en petite quantité; mais la proportion en était bien plus notable que dans l'appareil Babo, quoique dans ce dernier le flux d'électricité fût certainement beaucoup plus considérable.

2. Ces expériences jettent, je crois, quelque jour sur les différences qui distinguent l'action chimique de la décharge lumineuse et celle de la décharge obscure. En effet, la décharge lumineuse donne lieu à une température bien plus élevée, et plus cette température est élevée, plus la proportion d'acétylène formée est considérable : circonstance qui s'accorde avec la formation universelle de l'acétylène aux dépens des composés hydrocarbonés chauffés au rouge vif ou au rouge blanc.

L'ozone, au contraire, ne prend pas naissance sous l'influence de la chaleur, mais est détruit par elle. Aussi sa formation par la décharge électrique est-elle accrue, dans une forte proportion, lorsqu'on évite la haute température développée par les étincelles brillantes.

Les observations de M. Arn. Thenard sur la décomposition de l'acide carbonique s'accordent avec les faits précédents. Elles montrent, en effet, que la décharge obscure, dans l'appareil Houzeau, ne décompose que lentement l'acide carbonique. Dans l'appareil Babo, la décomposition serait sans doute plus lente encore, tandis que les fortes étincelles décomposent le même gaz avec rapidité, comme on le sait depuis longtemps, et comme j'ai eu occasion de le vérifier moi-même dans les expériences sur les équilibres chimiques.

Sur la transformation de l'éthylnaphtaline en acénaphtène; par MM. Berthelot et Bardy.

1. L'éthylnaphtaline est un carbure complexe préparé par MM. Fittig et Remsen, au moyen de la naphtaline bromée, de l'éther iodhydrique et du sodium, lequel peut être représenté par l'association des éléments de l'éthylène avec ceux de la naphtaline

$$C^4H^4.C^{20}H^8.$$

Il diffère par 2 équivalents d'hydrogène d'un autre carbure, l'acénaphtène,

$$C^4H^2.C^{20}H^8,$$

beau corps cristallisé, obtenu synthétiquement par l'un de nous, en faisant réagir au rouge l'éthylène ou l'acétylène sur la naphtaline; il se rencontre dans le goudron de houille. Nous avons pensé que l'éthylnaphtaline pourrait être changée en acénaphtène d'une manière directe, soit par voie humide, soit par voie pyrogénée; et nous avons réussi, en effet, à opérer cette transformation par les mêmes méthodes qui ont permis à M. Berthelot d'opérer une transformation parallèle, celle de l'éthylbenzine en styrolène.

2. *Méthode pyrogénée.* — L'éthylnaphtaline, dirigée à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, s'y décompose entièrement, ou à peu près, tandis qu'elle traverse sans altération notable un tube de verre chauffé au rouge sombre. Au rouge vif, elle donne naissance à une grande quantité de naphtaline, comme il était facile de le prévoir, et à une proportion notable d'acénaphtène. Ce dernier carbure a été isolé par des distillations fractionnées, suivies d'une sublimation lente à 100 degrés qui l'a fourni tout à fait pur, sous la forme d'aiguilles brillantes, implantées obliquement sur les parois des vases. On l'a caractérisé par ses principales propriétés, et notamment par le composé spécifique cristillisé en longues et belles aiguilles rouges très-solubles qu'il forme avec l'oxanthracène binitré.

La décomposition de l'éthylnaphtaline, qui forme l'acénaphtène répond à l'équation

$$C^4H^4.C^{20}H^8 = C^4H^2.C^{20}H^8 + H^2.$$

3. *Voie humide.*—Nous avons traité l'éthylnaphtaline, chauffée vers 180 degrés, par 2 équivalents de brome, dans l'espérance d'obtenir l'éthylnaphtaline bromée, qui possède les propriétés d'un éther. Le composé formé est liquide et ne peut être purifié par distillation. Comme nous nous proposions surtout d'obtenir l'acénaphtène, nous avons traité directement le produit brut par la potasse alcoolique à 100 degrés. Après douze heures de réaction, avec séparation de beaucoup de bromure de po-

tassium, nous avons versé dans le contenu des matras, et isolé la couche pesante qui s'est précipitée. Elle a été soumise à une distillation fractionnée, laquelle n'a fourni que des corps liquides. Chacun de ceux-ci, spécialement les corps qui avaient passé vers 300 degrés, a été traité par une solution alcoolique d'acide picrique; il s'est formé, dans toutes les liqueurs, un abondant précipité, constitué par l'acide picrique associé aux corps hydrocarbonés. Le produit volatil vers 300 degrés a fourni un picrate rouge, semblable au picrate d'acénaphtène. Ce picrate, décomposé par l'ammoniaque, a donné encore une substance liquide, qui a déposé des cristaux au bout de quelque temps. Les cristaux isolés par expression, puis par sublimation, ont fourni, avant l'oxanthracène binitré, les belles aiguilles rouges qui caractérisent l'acénaphtène. Ce dernier carbure avait donc été régénéré de l'éthylnaphtaline bromée

$$C^4H^3Br.C^{20}H^8 + KHO^2 = C^4H^2.C^{20}H^8 + KBr + H^2O^2.$$

La proportion d'acénaphtène ainsi formée n'est pas très-considérable. Quoi qu'il en soit, sa formation prouve que l'éthylnaphtaline est un hydrure d'acénaphtène; elle fournit une nouvelle preuve de la concordance qui règne entre la théorie des doubles décompositions opérées par voie humide et celle des réactions pyrogénées.

Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique; par M. Th. Schlœsing.

La dissolution du carbonate de chaux à la faveur de l'acide carbonique joue un rôle considérable dans les phénomènes naturels. Elle modifie constamment la composition et les propriétés physiques des terrains agricoles, et intervient dans la nutrition des végétaux; elle est la cause principale du transport du carbonate de chaux à la surface du globe et de la formation des roches calcaires; par elle l'eau devient potable ou impropre aux usages domestiques et industriels; en sorte que l'agriculteur, le géologue, l'ingénieur, le manufacturier ont intérêt, aussi bien que le chimiste, à connaître exactement les conditions d'un fait

dont les conséquences sont si nombreuses et si variées. Néanmoins, et malgré les travaux de savants éminents, ces conditions ne sont encore nullement déterminées : les proportions de carbonate de chaux et d'acide carbonique dissous ensemble varient selon les circonstances et ne peuvent être représentées par une formule chimique ; et si l'on admet l'existence du bicarbonate de chaux, ce n'est que par analogie avec les bicarbonates de potasse et de soude.

Conduit à étudier ce sujet à la suite de mes recherches sur les dissolutions contenues dans les sols, et convaincu de la nécessité de préparer pour l'analyse un grand nombre de dissolutions produites dans des conditions bien déterminées, j'ai adopté la méthode suivante :

Dans l'eau pure, maintenue à une température constante et contenant du carbonate de chaux en excès, faire passer un mélange d'air et d'acide carbonique de composition variable à volonté, mais constante pour chaque expérience, mélange incessamment renouvelé jusqu'à production d'un équilibre parfait entre les corps réagissants ; doser alors dans la dissolution filtrée les quantités d'acide carbonique et de chaux ;

Parcourir ensuite l'échelle des pressions de l'acide carbonique depuis la plus faible jusqu'à la plus forte que je saurais produire ;

Puis changer la température et recommencer de nouvelles séries d'expériences pour dégager l'influence de la chaleur.

Les appareils propres à réaliser ces données devant marcher jour et nuit, il était nécessaire de les disposer de manière à dispenser l'opérateur d'une surveillance continuelle : en pareil cas, j'ai recours à des agencements mécaniques fonctionnant par l'eau, source de force la plus facile à régler avec précision. Malgré la difficulté d'une description sans figures, j'espère donner en quelques mots une idée suffisante des dispositions adoptées. J'obtiens deux courants constants d'air et d'acide carbonique à l'aide de tubes en verre remplissant les fonctions de trompes ; l'air aspiré est refoulé dans de grands vases où il traverse successivement de la chaux éteinte, de la ponce potassée et de la ponce sulfurique ; l'acide carbonique est fourni par un flacon plein de marbre qui reçoit goutte à goutte de

l'acide chlorydrique et laisse écouler par une tubulure inférieure la dissolution de chlorure de calcium. Les deux gaz purifiés vont se mêler dans un vase spécial, puis barbottent dans un ballon qui contient de l'eau pure et du carbonate de chaux; ce ballon est plongé dans un bain d'eau entretenue à une température invariable à l'aide du thermorégulateur dont j'ai donné la description (*Annales de chimie et de physique*, tome XIX). Les trompes que j'emploie débitent les deux gaz dans un rapport constant, lorsque les filets d'eau qui les alimentent sont eux-mêmes dans un rapport invariable; cette dernière condition se réalise très-simplement : le tourniquet hydraulique, que j'ai déjà mis à profit, comme force motrice, pour arroser uniformément de la terre, me sert ici de distributeur : l'eau destinée à l'alimentation des trompes et débitée par un vase à niveau constant passe d'abord dans le tourniquet qui la répand en cercles dans un bassin dont il occupe le centre; ce bassin est divisé, par des cloisons mobiles, en secteurs entre lesquels l'eau se partage proportionnellement à leurs angles au centre; chaque secteur alimente une trompe. Par ces dispositions, j'ai obtenu des mélanges d'air et d'acide carbonique d'une constance remarquable, ainsi que le témoignent un nombre considérable d'analyses.

Quand l'équilibre est établi dans la dissolution, c'est-à-dire après six ou sept jours, je filtre en siphonnant sur un entonnoir enfermé sous cloche, dans une atmosphère de même composition que le mélange d'air et d'acide carbonique, et à la température du bain; ces précautions évitent toute altération de composition due à la diffusion des gaz ou aux variations de température. Le liquide filtré est aspiré dans un ballon taré, où j'ai fait le vide, et que je pèse après chaque remplissage. L'acide carbonique, déplacé par un acide et entraîné par l'ébullition, est dosé dans un appareil qui permet une approximation de 1/2 milligramme : la chaux est dosée par l'oxalate d'ammoniaque, après une évaporation à sec dans du platine qui a pour effet d'éliminer des traces de silice empruntées au verre.

M. Schlœsing termine son travail par les conclusions suivantes :

En présence du carbonate de chaux en excès et d'une atmosphère contenant une proportion constante d'acide carbonique, l'eau dissout à la fois de l'*acide carbonique libre*, du *carbonate neutre* et du *bicarbonate.*

La dissolution de l'acide carbonique s'effectue comme dans l'eau pure, en l'absence de carbonate et conformément à la loi d'absorption.

La dissolution du carbonate neutre s'effectue comme dans l'eau pure, en l'absence d'acide carbonique.

Quant au bicarbonate, sa proportion dépend, pour une température donnée, de la tension de l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère gazeuse, et suit une loi mathématique qui fera l'objet, d'une prochaine communication.

En terminant, l'auteur revient au point de départ de ces recherches, pour faire observer que, dans les terrains agricoles, où l'atmosphère confinée contient en moyenne, d'après MM. Boussingault et Lewy, environ 1 pour 100 d'acide carbonique, la dissolution de substances minérales doit contenir à peu près 110 milligrammes de chaux combinée à l'acide carbonique, sans compter celle qui est unie à d'autres acides.

Sur une combinaison d'acide stannique avec l'acide acétique anhydre; par M. LAURENCE.

Lorsqu'on chauffe vers 150 degrés en tube scellé un mélange de 2 parties d'acide acétique anhydre et de 1 partie d'acide métastannique séché à 100 degrés pendant deux ou trois heures, on obtient un liquide sirupeux qui cristallise par le refroidissement en aiguilles.

Ces cristaux, préalablement exprimés entre des feuilles de papier buvard, puis abandonnés deux à trois jours dans le vide au-dessus d'un vase contenant de la chaux, ont fourni à l'analyse :

	Observé	Calculé.
Étain	33,70	33,33
Acétyle.	49	48,58

Ces nombres conduisent à la formule

$$SnO^2\left[\begin{pmatrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{pmatrix}O\right]^2$$

$$Sn^2O^4(C^{16}H^{12}O^{12}).$$

Les mêmes cristaux lavés avec de l'éther anhydre et pur, jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus de saveur acide, puis séchés dans le vide, ont donné :

	Observé.	Calculé.
Étain.	46,07	46,82
Acétyle	34	34,1

$$SnO^2\begin{pmatrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{pmatrix}O,$$

$$Sn^2O^4(C^8H^6O^6).$$

Si l'on expose les cristaux au contact de l'air, ils deviennent amorphes et se transforment en un masse vitreuse dont l'analyse a donné :

	Observé.	Calculé.
Étain. . :	55,49	56,1
Acétyle.	20,48	21

$$SnO^2\begin{pmatrix}C^2H^3O\\H\end{pmatrix}O,$$

$$Sn^2O^4(C^4H^4O^4).$$

Sur une nouvelle combinaison phosphoplatinique dérivée de la toluidine ; par M. G. SAILLARD.

M. Schutzenberger a récemment fait connaître une nouvelle classe de composés phosphoplatiniques résultant de l'union du protochlorure de phosphore avec le sous-chlorure de platine : $PhCl^3PtCl^2$. Ce corps, réagissant sur l'alcool, lui a fourni un éther cristallisable en beaux prismes jaunes $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$. Mis en présence de l'ammoniaque, cet éther fournit successivement ces deux dérivés :

$Ph(C^2H^5O)^3AzH^3PtCl^2$, qui se comporte comme le sous-chlorure du radical complexe diatomique

$$\left[\begin{matrix}Ph(C^2H^5O)^3\searrow\\AzH^3\nearrow\end{matrix}Pt\right]'',$$

Et $[Ph(C^2H^5O)^3AzH^3PtH^4]Az^2 2ClH$, qui est le dichlorhydrate

d'une diammine, dans laquelle le même radical remplace les deux atomes d'hydrogène.

Il était intéressant d'étudier quelle serait l'action des ammoniaques composées sur le même éther ; c'est dans ce but que les recherches suivantes ont été entreprises.

Une solution alcoolique de l'éther $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$ est chauffée avec un excès de toluidine cristallisée. Au bout de quelque temps la réaction est terminée et la coloration jaune du liquide a disparu. Par le refroidissement du liquide concentré, on obtient un abondant dépôt cristallin que l'on débarrasse de l'excès de toluidine par un lavage à l'éther froid dans lequel les cristaux sont peu solubles. On les purifie finalement par une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant. Le nouveau produit se présente sous forme d'aiguilles prismatiques incolores très-peu solubles dans l'eau et l'éther, solubles dans l'alcool.

Séché à 100 degrés, sa composition est représentée par la formule

$$Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9AzPtCl^2.$$

Le composé précédent, traité par la potasse en solution alcoolique, fournit du chlorure de potassium et un nouveau produit incolore, soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en fines aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau. La réaction peut être représentée par l'équation

$$Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9AzPtCl^2 + 2KHO = 2KCl + Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9AzPt(HO)^2.$$

Recherches sur les trichloracétates métalliques;

par M. A. CLERMONT.

En poursuivant les recherches que j'ai entreprises sur les trichloracétates, j'ai réussi à obtenir des sels analogues au trichloracétate acide de potasse que j'ai décrit précédemment; je suis arrivé aussi à reproduire l'acide trichloracétique par un nouveau mode d'oxydation du chloral hydraté.

Trichloracétate acide d'ammoniaque. — Ce sel a été préparé en ajoutant à un poids déterminé du trichloracétate neutre d'ammoniaque décrit par M. Dumas, la quantité d'acide trichloracétique théoriquement nécessaire pour former un sel acide;

on obtient ainsi, après quelques jours d'évaporation lente à la température ordinaire, de beaux cristaux octaédriques, transparents, et rappelant bien, par leur aspect, ceux du trichloracétate de potasse.

Les résultats fournis par l'analyse conduisent à donner au sel la formule $AzH^4O,HO,2(C^4Cl^3O^3)$.

Le trichloracétate acide d'ammoniaque se conserve sans altération à la température ordinaire; il donne naissance, lorsqu'on le chauffe modérément, à d'abondantes fumées blanches d'acide trichloracétique, tandis que la plus grande partie de l'ammoniaque passe à l'état de chlorhydrate.

Trichloracétate acide de thallium. — J'ai obtenu ce sel en beaux octaèdres transparents, comparables à ceux des trichloracétates acides de potasse et d'ammoniaque, en abandonnant à l'évaporation lente une solution de carbonate de thallium (que je dois à l'obligeance de M. Lamy) dans l'acide trichloracétique en excès. Sa composition répond à la formule $TlO,HO,2(C^4Cl^3O^3)$.

Trichloracétate neutre de thallium. — En ajoutant à la solution du sel précédent, du carbonate de thallium jusqu'à cessation d'effervescence, on obtient, après évaporation lente, des aiguilles prismatiques très-fragiles, dont l'analyse conduit à donner au sel la formule $TlO,C^4Cl^3O^3$.

Les résultats qui précèdent permettent de conclure que, dans les sels acides comme dans les sels neutres, l'acide trichloracétique et l'acide acétique ont la même capacité de saturation.

Action du permanganate de potasse sur l'hydrate de chloral. — On peut oxyder directement l'hydrate de chloral par le permanganate de potasse, et produire ainsi de l'acide trichloracétique, qui se combine à la potasse restée dans la liqueur : on peut obtenir ainsi facilement les trichloracétates neutre et acide de potasse.

Quand on mélange, à équivalents égaux, des solutions concentrées de permanganate de potasse et d'hydrate de chloral, on obtient bientôt une réaction très-vive, qu'il faut modérer en entourant d'eau froide le vase où l'on a fait le mélange; la masse se boursoufle fortement, à cause du dégagement gazeux qui se produit à son intérieur ; la liqueur, filtrée et convenable-

ment évaporée, donne les aiguilles blanches soyeuses de trichloracétate neutre de potasse, décrites depuis longtemps par M. Dumas. En doublant la quantité d'hydrate de chloral, dans l'expérience précédente, on obtient le trichloracétate acide de potasse, que j'ai obtenu d'abord par l'union directe de ses éléments.

L'action d'un oxydant énergique, tel que le permanganate de potasse, permet donc d'arriver à l'oxydation du chloral sans employer l'acide azotique; c'est un moyen nouveau de préparer l'acide trichloracétique; j'étudie avec soin cette réaction et d'autres analogues, me proposant de revenir sur ce sujet.

Sur la formation de la matière glycogène chez les animaux; par M. CLAUDE BERNARD.

M. Claude Bernard ayant demandé l'ouverture d'un pli cacheté qui avait été déposé par lui le 31 mars 1864, « sur la formation de la matière glycogène chez les animaux, » ce pli est ouvert en séance par M. le secrétaire perpétuel; il contient la note suivante :

Depuis plusieurs années, je poursuis mes études sur la formation de la matière glycogène dans les animaux avec d'autant plus d'intérêt que je considère cette question comme une des plus propres à éclairer le mécanisme des phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans les êtres vivants.

Je ne commencerai la publication de mon travail que lorsqu'il sera complété au moins dans ses parties principales, afin que les faits s'éclairant les uns par les autres on puisse saisir mieux la question dans son ensemble.

C'est pourquoi je dépose dans cette Note quelques-uns des résultats principaux que j'ai obtenûs dans des expériences faites au Collége de France, et dont la plupart encore non imprimées ont déjà été annoncées dans mes cours :

1° La matière glycogène, qui existe normalement dans le foie des animaux élevés (oiseaux, mammifères), est un élément normal de la nutrition. Elle disparaît souvent très-rapidement sous l'influence de diverses conditions qui troublent cette fonction.

2° L'existence de la matière glycogène est à la fois une condition de nutrition et de développement des êtres vivants; car je considère que ces deux actes physiologiques fondamentaux *nutrition* et *développement* rentrent dans le même ordre de phénomènes, et que cette nutrition est une sorte de génération continuée.

3° J'ai recherché la présence de la matière glycogène dans l'œuf de poule avant et après la fécondation. J'ai constaté que cette matière y existe dans la cicatricule ou germe avant la fécondation ; cette matière y est mélangée avec des substances albuminoïdes qui rendent souvent sa constatation assez difficile. Cependant je ne conserve aucun doute sur son existence.

Après sa fécondation, non-seulement la matière existe dans le germe, mais elle se multiplie en ce sens qu'elle se produit dans les cellules qui, par leur multiplication, forment le blastoderme. De telle sorte que les cellules glycogéniques existent en grande abondance dans la vésicule ombilicale du jeune poulet, ainsi que je l'ai dit dans une Communication à l'Académie (*sur une nouvelle fonction du placenta*).

4° Je pense que la matière glycogène sert au développement des tissus en se transformant en sucre. En effet, je n'ai encore pu réussir à faire développer de la levûre de bière dans de l'empois, si celui-ci ne se transforme en sucre. D'un autre côté, dans divers phénomènes de développements physiologiques des tissus, j'ai vu le sucre apparaître par transformation de la matière glycogène dès que le développement organique commençait à s'accomplir.

5° J'ai constaté l'existence de la matière glycogène, non-seulement dans le germe de l'œuf de la poule, mais aussi dans des œufs d'insectes et de mollusques. De sorte qu'il semblerait que cette matière est une portion constituante essentielle du germe. Toutefois je n'ai pas encore eu l'occasion de faire cette recherche sur des œufs de mammifères.

6° Si la matière glycogène n'existait pas dans le germe de l'œuf des mammifères, il faudrait conclure que cette matière ne constitue pas un des éléments essentiels du germe. En effet, si, comme il est probable, la matière glycogène joue le rôle d'élément nutritif, il est indifférent qu'elle soit au dehors ou au dedans du germe, pourvu qu'elle y arrive à l'état de sucre au moment du développement de l'embryon auquel elle paraît nécessaire.

Sur quelques effets des actions lentes, produits pendant un certain nombre d'années ; par M. BECQUEREL.

J'ai déjà appelé l'attention de l'Académie sur les effets qui font l'objet de ce mémoire ; mais j'ai cru devoir reprendre cette question pour lui donner plus de développement, et montrer ensuite l'influence du temps dans les effets produits.

Je me suis servi, dans ces recherches, soit d'un tube fêlé rempli d'une dissolution métallique et plongeant dans une dissolution alcaline, dans laquelle était dissous un oxyde métallique, soit d'un diaphragme poreux en porcelaine dégourdie remplaçant le tube fêlé, soit encore d'un vase en verre, fermé

hermétiquement, contenant une dissolution acide ou alcaline dans laquelle plongeait une substance minérale.

Avec un appareil électro-capillaire fonctionnant avec une dissolution d'or et une autre de plombite de potasse, on a obtenu, dans l'espace de deux années, d'un côté, du minium à l'état cristallisé, semblable à celui que l'on obtient par la voie sèche ; de l'autre, de l'or métallique.

Parmi les produits obtenus en vertu d'actions lentes, dans un vase fermé hermétiquement pendant vingt ans, et qui ont leurs analogues dans la nature, je mentionnerai les suivants :

1° Des cristaux d'arragonite formés sur un morceau de gypse en fer de lance, de 1 centimètre de longueur et de 1 centimètre d'épaisseur, mis en digestion dans une dissolution de bicarbonate de potasse, contenue dans un vase fermé hermétiquement ; le sulfate de chaux a disparu presque en totalité, et il est resté une enveloppe épaisse de cristaux d'arragonite.

2° En opérant avec une dissolution de sous-carbonate, il s'est produit des cristaux rhomboédriques de carbonate de chaux.

3° Un gypse semblable, maintenu en contact pendant le même temps avec une dissolution d'arséniate d'ammoniaque, a donné des cristaux d'arséniate de chaux peut-être aussi beaux que ceux de la nature.

4° Avec une dissolution d'aluminate de potasse et du gypse, on a eu le double sulfate de chaux et de potasse cristallisé, qui n'est autre que la glaubérite dans laquelle la soude a été remplacée par la potasse.

5° Des morceaux de galène, plongés également pendant vingt ans avec une dissolution de bicarbonate de potasse, ont donné des cristaux bien caractérisés de carbonate de plomb, appartenant au système du prisme droit à la base.

6° On a obtenu, avec des morceaux de calcaire plongés dans une dissolution de plombite de potasse, du plomb carbonaté hydraté, en écailles cristallines d'un aspect nacré.

7° La malachite (carbonate bibasique de cuivre) avait déjà été obtenue par moi, en faisant réagir successivement sur du calcaire une solution de nitrate de cuivre pour le changer en

sous-nitrate, lequel avait été mis en digestion avec le bicarbonate de soude pour former un double carbonate que l'on avait décomposé avec une nouvelle dissolution de nitrate de cuivre. En opérant ainsi, on avait obtenu une couche plus ou moins épaisse de malachite adhérant à la surface du calcaire. J'ai étudié de nouveau cette formation, en modifiant le procédé. On a pris des plaques de calcaire poreux d'une épaisseur de 1 centimètre, et l'on a opéré dans le vide, afin de faire pénétrer les dissolutions dans l'intérieur des plaques et de permettre aux gaz qui se forment dans le calcaire de se dégager. On a reconnu, en opérant avec une dissolution peu concentrée, que les deux premières transformations suffisaient pour obtenir une plaque de malachite exempte sensiblement de chaux et d'acide nitrique, ayant le même grain que le calcaire; l'épigénie a donc été complète. Les grains sont à l'état cristallin. En opérant à de hautes pressions, il sera possible probablement d'obtenir le même résultat avec du calcaire un peu compacte.

On explique comme il suit les effets des actions lentes dont il vient d'être question, et qui produisent quelquefois des épigénies, c'est-à-dire des substitutions de matières à d'autres matières sans changer la forme des corps, ainsi que celles de leurs parties constitutives :

Lorsqu'on met, par exemple, en digestion du calcaire poreux dans une dissolution concentrée de nitrate de cuivre, il résulte de la réaction qui a lieu un dégagement de gaz acide carbonique et une production de nitrate de chaux qui reste en dissolution, et de sous-nitrate de cuivre insoluble qui se substitue aux grains de calcaire, lesquels se trouvent ainsi transformés en sous-nitrate, attendu que le gaz acide carbonique et la dissolution de nitrate de chaux remplissant les pores, le sous-nitrate se trouve forcé d'occuper la place des grains de calcaire. Le gaz et la dissolution de nitrate de chaux ne peuvent sortir complétement des pores qu'en plaçant le calcaire transformé dans le vide de la machine pneumatique, en contact avec l'eau et la renouvelant de temps à autre.

Lorsque le sous-nitrate a été mis en contact avec une disso- bicarbonate de soude pour le changer en malachite,

il reste pendant longtemps du nitrate de soude dans les pores, qui vient s'effleurer, avec le temps, sur la surface de la malachite, tant est grande l'attraction moléculaire exercée par les parois des pores sur ce composé.

Je ne parle pas des effets électrochimiques qui peuvent intervenir dans les actions dont on vient de parler, attendu que je les ai déjà décrits.

Sur l'oxydation instantanée de l'alcool; par M. A. HOUZEAU

Voici un exemple simple de la conversion directe de l'alcool en acide acétique et en aldéhyde, sans le concours d'aucun agent autre que l'oxygène modifié par l'électricité.

Si dans un flacon d'un demi-litre de capacité rempli d'ozone concentré et humide, obtenu par l'un de mes appareils ozoniseurs à simple ou à double effet, on verse environ 10 centimètres cubes d'alcool absolu ou hydraté, il suffit d'agiter fortement le flacon pendant quelques secondes pour que immédiatement l'alcool neutre, et pour ainsi dire inodore, manifeste au papier de tournesol une forte réaction acide, due au vinaigre formé, et répande une odeur d'aldéhyde, dont la présence est démontrée par l'influence réductrice qu'exerce la liqueur sur un sel d'argent ammoniacal. Mais le fait le plus curieux de l'expérience, c'est la formation simultanée de quantités relativement considérables d'eau oxygénée; quelques centimètres cubes de la liqueur alcoolique bleuissent fortement le mélange d'acide chromique et d'éther.

En opérant d'une façon comparative avec de l'oxygène ordinaire, c'est-à-dire avec la même source d'oxygène, avant que le gaz n'ait subi l'électrisation obscure, rien de semblable ne s'observe. Même après vingt-quatre heures de contact, l'alcool est resté neutre, inodore et sans action sur le sel d'argent, comme sur l'acide chromique.

L'éther subit de la part de l'ozone concentré, et dans les mêmes conditions, une oxydation analogue et encore plus rapide avec production d'eau oxygénée.

Si l'on rapproche ces effets d'oxydation des effets semblables

que l'alcool éprouve au contact des corps oxydants, comme l'acide chromique, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, etc., on ne peut méconnaître l'analogie profonde qui semble exister entre l'ozone à l'état de liberté et l'oxygène tel qu'il se trouve dans les combinaisons. C'est même cette analogie qui depuis longtemps m'avait fait supposer que l'ozone ne pourrait bien être que l'état primitif de l'oxygène.

Quoi qu'il en soit, il est démontré par ces expériences que l'ozone concentré, qu'on produit aisément aujourd'hui avec mes tubes ozoniseurs, est un agent d'oxydation à la fois simple et énergique dont l'emploi peut être utile dans les recherches de chimie organique.

Quand on cherche à calculer la quantité réelle d'ozone contenu dans l'oxygène odorant, d'après les produits de l'oxydation de l'alcool, et qu'on compare le résultat avec celui qui est fourni par l'oxydation soit de l'iodure de potassium, soit de l'argent métallique, on arrive à des chiffres qui diffèrent très-notablement entre eux, c'est l'argent qui donne le rendement le plus faible. D'où il faut conclure que, jusqu'à présent, on ne doit encore accepter qu'avec réserve les nombres exprimant cette quantité d'ozone.

En terminant, je ne saurais trop recommander aux chimistes qui emploieront l'ozone concentré de n'en faire usage qu'avec la plus grande prudence ; respiré, même sous un petit volume, il occasionne subitement une inflammation des muqueuses qui peut amener, comme j'en ai été témoin, des crachements de sang.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur les caractères distinctifs de la picrotoxine; par M. Blas.

On sait que la picrotoxine a été découverte par M. Boullay. Parmi les nombreuses réactions qui ont été indiquées pour la reconnaître, il n'en est que deux ou trois qui semblent devoir

mériter une attention particulière : 1° celle basée sur l'emploi de l'acide sulfurique concentré qui produit, par son contact avec la picrotoxine en substance, une belle couleur jaune-orange safran ; 2° celle qui consiste à mêler la picrotoxine avec du nitre et de l'acide sulfurique concentré, et à sursaturer ensuite par la soude caustique, ce qui donne naissance à une coloration rouge ; 3° la réduction de la solution cupro-potassique. Ces réactions, opérées sur une substance réputée *pure*, sont assez caractéristiques, mais il ne faut pas oublier qu'il règne encore de l'incertitude au sujet de la nature ou de la pureté de la picrotoxine. En effet, les analyses élémentaires faites par différents chimistes ne s'accordent pas. M. Blas, d'accord avec MM. Barth et Langley, pense que la picrotoxine obtenue jusqu'à présent retient un corps étranger, et voici les recherches qu'il a faites pour le démontrer. Il a opéré sur trois échantillons différents. Le premier avait été préparé par lui d'après la méthode de Voget modifiée par Barth. Le second provenait de la fabrique de produits chimiques de M. Marquardt, à Bonn. Le troisième était de provenance inconnue. Tous les trois étaient blancs, inodores, cristallins, parfaitement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils donnaient les trois réactions chimiques mentionnées, et produisaient tous les phénomènes physiologiques caractéristiques. Cependant M. Blas a pu extraire encore de tous les trois des proportions assez fortes, 3 à 5 p. 100 du même corps étranger. Ce corps de l'étude duquel l'auteur s'occupe encore est solide, blanc, inodore, insipide ; il se présente sous la forme de paillettes légères, nacrées, grasses au toucher. Chauffé, il fond facilement et brûle avec une flamme jaune, dégageant d'abondantes fumées, sans laisser de résidu. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et y fond en gouttelettes. Il est soluble dans l'alcool fort, dans l'éther et la benzine ; ces solutions ont une réaction acide ; avec le carbonate de soude, il donne un liquide laiteux. La potasse caustique le dissout à chaud et forme un liquide transparent qui, par refroidissement, devient épais et opaque. Sa composition égale : C 49,82 — H : 5,15 — O : 45,3. Il ne renferme pas d'azote. Avec l'acide sulfurique concentré il ne donne pas de coloration jaune ; il brunit à peine. Il ne donne pas la seconde réaction

mentionnée plus haut, et il réduit par la solution cupro-potassique. Enfin il n'exerce aucune action physiologique sur la grenouille.

M. Blas a séparé ce corps de la picrotoxine de deux manières : 1° en chauffant la picrotoxine avec de l'eau, dans des tubes scellés, pendant plusieurs heures à la température de 150° C. Après le refroidissement, ce corps se trouve nageant dans la liqueur sous la forme d'une masse amorphe légère. On le sépare aisément de la solution et des cristaux plus lourds de picrotoxine. On le purifie en le traitant par l'eau et en le dissolvant enfin dans la benzine; 2° en traitant directement la picrotoxine par la benzine, et en faisant évaporer ce dissolvant.

Par ces mêmes opérations, on se procure de la picrotoxine pure. Cette substance a les mêmes caractères extérieurs de la picrotoxine ordinaire, les trois réactions que nons avons indiquées au commencement de cette note, et l'action physiologique. Il suit de ces expériences que les trois réactions chimiques mentionnées ainsi que l'action physiologique appartiennent réellement à la picrotoxine, et que le corps étranger qui l'accompagne ordinairement n'intervient pas dans les réactions chimiques et ses effets physiologiques.

La picrotoxine, comme l'a démontré Boullay, agit comme toxique sur toutes les classes d'animaux. Son action sur les poissons est bien connue. Dans ces derniers temps, elle a surtout été expérimentée sur la grenouille par Falk, Roebel et Th. Husemann, qui décrivent les phénomènes que la picrotoxine provoque chez ces animaux comme tout à fait particuliers et caractéristiques. La dose moyenne qui amène la mort est de 2 milligrammes, la substance étant appliquée en solution, par injection dans la cavité abdominale au moyen de la seringue de Pravaz. Presque immédiatement après l'injection on constate une certaine inquiétude, puis après cinq à dix minutes, lourdeur des mouvements, affaissement, diminution des mouvements spontanés et de la sensibilité. Après quinze à vingt minutes, mouvements fortement prononcés avec extension des quatre membres; les orteils sont largement écartés, puis tétanos avec renversement du corps en arrière, gonflement du ventre. Ensuite suivent une série de mouvements singuliers,

se répétant par intervalle, abdomen gonflé, mouvements de roulement, mouvements en arrière, mouvements de rayons de roue, le corps étant fortement arqué, les extrémités roides, tendues en l'air. Quelquefois l'animal ouvre la bouche et fait entendre un bruit particulier, accompagné de mouvements comme pour vomir. La mort arrive en moyenne au bout de deux heures. Aucun autre corps expérimenté jusqu'à présent ne provoque des phénomènes semblables. L'effet que produit la strychnine aurait le plus de ressemblance avec celui de la picrotoxine, mais cette dernière ne donne guère lieu à des mouvements cloniques, si caractéristiques dans l'empoisonnement par la strychnine; aussi est-il permis d'affirmer que celui qui aura vu une fois l'effet si particulier de l'empoisonnement de la grenouille par la picrotoxine, pourra toujours le reconnaître.

(*Journ. d'Anvers.*)

Dosage de la glucose à côté de la dextrine, par la solution cupro-potassique; par MM. Rumpf et Heinzerling.

On admet généralement que la dextrine est sans influence sur la liqueur de Fehling, et qu'elle n'entrave pas le dosage de la glucose par ce procédé. En effet, ni la potasse ni les sels de cuivre ne modifient la dextrine de manière à la rendre réductrice. Mais il n'en est pas de même d'une solution d'un tartrate alcalin; aussi une ébullition prolongée de dextrine avec la liqueur de Fehling entraîne-t-elle toujours une réduction de cuivre. La quantité de cuivre ainsi réduite est très-faible et l'erreur qui peut en résulter dans le dosage de la glucose peut facilement être évitée si l'on opère rapidement. C'est pourquoi les auteurs recommandent d'opérer un premier dosage approximatif par la liqueur de Fehling et d'en faire ensuite un second le plus rapidement possible.

Action des matières oxydantes sur la brucine; par MM. Luck et Schonn.

D'après M. Luck, lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide

sulfurique étendu à un mélange de chlorate de potasse et de brucine, on observe une coloration rouge identique à celle que donne le même alcaloïde traité par l'acide nitrique. On remarque toutefois que dans le premier cas, l'addition de quelques gouttes de chlorure d'étain décolore la masse, tandis que dans le second, le même réactif développe une couleur violette.

M. Luck a constaté que le phénomène n'a pas lieu lorsqu'on met de l'acide chlorique libre en présence de l'acide sulfurique, tandis qu'il se manifeste lorsqu'on se sert d'acide hypochlorique.

M. Schonn a trouvé que l'eau de chlore, l'eau oxygénée, l'acide chromique, le chromate de potasse, l'hypochlorite de soude (même en solution très-étendue), le ferrocyanure de potassium et enfin le chlorure de platine produisent la même réaction.

Ces deux auteurs ont donc conclu que la couleur rouge que développe l'acide nitrique lorsqu'on le met en présence de la brucine ne peut être attribuée à une combinaison nitrique, mais plutôt à une action oxydante de la brucine.

Sur la conservation des viandes et des matières animales; par M. E. PELOUZE.

On introduit et l'on abandonne pendant un certain temps de la viande fraîche, débitée en morceaux convenables, dans un appareil pouvant recevoir un courant de gaz oxyde de carbone sous une pression variable. On la soumet ensuite à une dessiccation dans un courant d'air sec, de manière à lui enlever toute trace d'humidité.

Dans cet état, elle peut être emballée dans des caisses hermétiquement fermées, de manière à la préserver de toute humidité. Cette partie du procédé présente, au point de vue pratique, de grandes difficultés. On arrive, d'après l'auteur, à y remédier en imprégnant superficiellement la viande d'un agent antiseptique après le contact de l'oxyde de carbone, et en la soumettant ensuite à un courant d'air sec.

Sur la préparation de la mannite artificielle; par M. HIRSCH.

M. Hirsch obtient de la mannite qu'il livre au commerce par le procédé suivant. Il prépare de la glycose dans laquelle il laisse jusqu'à 10 p. 100 de dextrine, puis il concentre la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 15 degrés à l'aréomètre de Baumé. Il ajoute alors à la solution 5 p. 100 de fleur de froment, 5 p. 100 de mélasse, et une assez grande quantité de vinaigre de malt, et maintient le tout à la température de 25°C.

La fermentation s'établit en vingt-quatre heures et se continue pendant trois jours. Au bout de ce temps, on évapore le mélange, et on le traite par l'alcool bouillant pour enlever la mannite que l'on purifie par une ou deux cristallisations, afin de l'obtenir dans un plus grand état de pureté.

Glycéré de tannin; par M. ROTHER.

Tannin	8	grammes.
Glycérine	4	—
Alcool	8	—
Eau	8	—

On mélange l'eau et l'alcool; on ajoute le tannin, et l'on chauffe jusqu'à dissolution du tannin. On filtre à chaud, puis on ajoute la glycérine, et l'on évapore jusqu'à ce que la solution pèse 16 grammes. (*Ann. pharm. journ.*)

Solution phéniquée pour la guérison facile de la gale.

Acide phénique liquide	4	grammes.
Eau	1,000	—

Cette solution peut être remplacée par une pommade préparée avec 8 grammes d'acide phénique pour 125 grammes d'axonge.

Des frictions, au nombre de trois ou quatre en vingt-quatre heures, suffisent pour faire périr l'acarus. Après quoi l'on prend un bain entier additionné d'une solution de savon blanc.

T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 AOUT 1872.

Présidence de M. Stan. MARTIN.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. Adrian rappelle en quelques mots les recherches de M. Mondet sur la scille. L'auteur a opéré sur de la scille récoltée en Algérie, et il en a retiré deux produits : l'un diurétique, non vénéneux, la scillitine; l'autre, d'une saveur âcre, très-vénéneux, qu'il désigne sous le nom de skulleine.

M. Marais fait observer à ce sujet que M. Mondet revient en réalité aux idées anciennes : on admet aujourd'hui qu'il n'existe qu'un seul principe actif dans la scille, contrairement à l'opinion de Vogel et de Tilloy.

La correspondance manuscrite comprend :

1° Une note de M. Stan. Martin sur deux échantillons, 1° un de chanvre de Chine, d'une grande solidité; 2° un spécimen de céra ou riz de Chine.

2° Une lettre de M. Fontoynont, pharmacien à Paris, ayant trait à un empoisonnement récent par un sel de zinc. M. Fontoynont envoie une copie de l'instruction de cette affaire, et demande que la Société veuille bien lui donner une attention toute particulière, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue professionnel.

3° Une lettre de la Société de pharmacie du canton de Saint-Gall, accompagnée d'un exemplaire de la Pharmacopée suisse. Cet ouvrage est renvoyé à l'examen de M. Mayet.

La correspondance imprimée comprend :

Les journaux de pharmacie de Bruxelles, de Philadelphie, l'Echo médical belge, le *Pharmaceutical Journal*, le Journal de pharmacie et de chimie.

L'ordre du jour appelle l'élection d'un membre résidant. M. Frédéric Wurtz est admis, à l'unanimité des membres présents.

Sont ensuite nommés membres de la commission du prix des

thèses pour l'année 1872 MM. Delpech, Méhu, Vigier aîné, Duquesnel et Mayet.

M. Bussy expose le procédé d'impression de M. Vial au moyen du nitrate d'argent. Il présente à la Société un album contenant divers dessins imprimés sur toile d'après ce procédé. M. Limousin rappelle que le papier imprégné de nitrate d'argent est réduit par l'hydrogène libre; il en donne la preuve en dirigeant un courant de ce gaz sur un papier blanc qu'il avait marqué en plusieurs points avec une solution de nitrate d'argent. L'image invisible s'est immédiatement révélée en prenant une teinte noire.

M. Baudrimont désire attirer de nouveau l'attention sur la question suivante : éviter les erreurs causées par la substitution d'un médicament à un autre. Il donne lecture d'un mémoire qui renferme, selon lui, la solution de ce problème qui intéresse à un si haut point tous les praticiens. Il termine en demandant qu'une commission soit nommée, et que son mémoire autographié soit envoyé à tous les membres de la Société, afin qu'une discussion approfondie puisse être faite dans une prochaine réunion.

A ce sujet, M. Buignet fait observer que dans la séance du 6 novembre 1867 une commission a été chargée de faire un rapport analogue. Ce rapport, fait par M. Mayet, a reçu une grande publicité et quelques-unes des mesures qui ont été proposées ont été adoptées dans la pratique. Néanmoins, il trouve que la proposition faite par M. Baudrimont est assez importante pour que la Société n'hésite pas à la soumettre à un nouvel examen.

M. Limousin, en collaboration avec M. Lebaigue, a fait quelques expériences qui lui donnent à penser qu'il pourrait être utile d'introduire dans certains médicaments toxiques une matière colorante inerte, d'ajouter, par exemple, quelques gouttes d'une solution étendue de fuschine aux sels vénéneux avant leur cristallisation.

D'après M. Roucher, toutes ces modifications sont bonnes; mais elles ne peuvent avoir une efficacité réelle qu'autant qu'elles recevront une sanction légale; elles doivent être soumises à la commission chargée d'examiner les changements à introduire

dans la loi qui régit l'exercice de la pharmacie. M. Schaeuffele appuie cette manière de voir; M. Mayet propose de soumettre la question aux membres du couseil de salubrité.

La Societé décide que la question soulevée par M. Baudrimont sera examinée par une commission nouvelle, et que cette commission sera composée de MM. Baudrimont, Mayet, Lebaigue, Limousin, Schaeuffele, Vigier aîné et Grassi. Elle décide en outre que le travail de M. Baudrimont sera autographie et distribué à tous les membres de la Société.

Quant à la question soulevée par la lettre de M. Fontoynont, elle est renvoyée à l'examen d'une commission composée de MM. Bussy, Mialhe, Bourgoin, Roucher et Delpech.

M. Bourgoin expose le résultat de recherches analytiques sur les feuilles de boldo entreprises en commun avec M. Cl. Verne.

M. Mayet donne lecture : 1° d'un mémoire sur le curare par M. Mayet fils ; 2° d'une note sur la préparation de la liqueur de goudron par M. Teillet.

Rapport sur l'absinthe par une commission composée de MM. Boudet, Dubail et Adrian, *rapporteur*.

Messieurs,

M. le Dr Théophile Roussel, l'un des représentants les plus distingués des sciences médicales et de l'hygiène à l'Assemblée nationale, jaloux d'opposer de nouvelles digues aux débordements de l'absinthisme, a fait introduire dans la loi une disposition en vertu de laquelle la teinture concentrée d'absinthe devra être considérée désormais comme une substance vénéneuse, et, à ce titre, vendue exclusivement par les pharmaciens.

Dans une de vos dernières séances, M. Bussy a cru devoir appeler votre attention sur cette mesure, sur la nature des dispositions qu'elle imposerait aux pharmaciens et particulièrement sur la nécessité d'une définition exacte du produit désigné dans la loi sous le nom de teinture concentrée d'absinthe.

Prenant en considération les justes préoccupations de

M. Bussy, vous avez confié à une commission le soin d'étudier cette question.

Je viens, au nom de mes collègues et au mien, vous faire l'exposé des premiers résultats de nos recherches.

Depuis que l'usage immodéré de l'absinthe, en se répandant parmi nos populations dans une progression effrayante, est devenu un véritable fléau social, des recherches nombreuses ont été entreprises dans le but de savoir si les effets funestes de cette liqueur étaient dus principalement à ses propriétés spéciales, ou si elles devaient être simplement attribuées à la quantité considérable d'alcool absorbé, à l'état d'absinthe, par les buveurs, sous l'influence de la passion insatiable qu'elle leur inspire.

Cette dernière opinion, soutenue notamment par M. Deschamps d'Avallon, a été victorieusement combattue par le Dr Magnan, dans une brochure qu'il a publiée sur ce sujet. Il est avéré aujourd'hui que l'huile volatile ou essence d'absinthe se distingue des autres essences employées dans l'art du liquoriste, par la propriété de produire une ivresse caractérisée par des accidents épileptiformes.

L'essence d'absinthe ou la dissolution alcoolique concentrée d'essence d'absinthe est donc un véritable poison, et le Dr Théophile Roussel a été logiquement conduit à la faire ranger par la loi au nombre des substances vénéneuses qui ne peuvent être vendues que par les pharmaciens. Mais comment et dans quelles conditions s'opérera cette vente d'un poison qui, au lieu d'être employé comme tant d'autres pour l'usage médical, sert de base à la fabrication industrielle d'une liqueur de table ?

Cette question, dont l'étude devait être le principal but de la commission, se présente encore aujourd'hui dans des termes trop vagues pour qu'il soit possible de l'examiner sérieusement; il faut nécessairement attendre que la loi relative aux liqueurs alcooliques ait été l'objet d'une rédaction et d'un vote définitif, mais en attendant que cette condition pût être réalisée, vos commissaires pouvaient envisager à d'autres points de vue que la vente exclusive de l'essence d'absinthe par les pharmaciens, le grave sujet de l'absinthisme qui intéresse à un si haut degré

l'hygiène publique. La communication que je vais avoir l'honneur de vous faire en son nom n'est donc qu'une première partie du rapport complet que votre commission se propose de présenter à la Société, dès que les circonstances lui permettront de remplir tout entier le mandat qui lui a été confié.

Cette communication a pour objet de faire connaître les différents modes de fabrication des liqueurs d'absinthe et les proportions très-variées d'alcool, d'essences diverses et d'essence d'absinthe dont elles sont composées.

Les recherches que nous avons faites n'ont pas toujours été faciles, car les fabricants que nous avons consultés ont gardé la plus grande réserve à cet égard; et, ce n'est qu'avec difficulté que votre commission a pu obtenir des renseignements précis. Elle aurait été même fort embarrassée si elle n'avait trouvé dans l'ouvrage si complet de M. Duplay et dans une publication faite par notre regretté collègue Deschamps d'Avallon les principaux renseignements qu'elle va vous soumettre.

Les liqueurs d'absinthe peuvent être divisées en cinq classes, savoir :

La crème d'absinthe ou liqueur sucrée, les absinthes dites *ordinaire*, *demi-fine*, *fine* et *suisse*.

La crème d'absinthe ou liqueur sucrée est peu employée, c'est plutôt une liqueur de table qu'on prend après les repas, comme l'anisette et le curaçao.

Les liqueurs d'absinthe s'obtiennent par distillation ou par simple mélange de l'alcool avec les essences, en proportions variables, suivant la qualité de la liqueur. Les formules généralement suivies consistent à faire macérer pendant vingt-quatre heures les plantes incisées dans un mélange de 15 litres d'alcool à 85 degrés et 15 litres d'eau. On distille avec précaution pour retirer 15 litres de produit, auxquels on ajoute :

Alcool à 80°.	40 litres.
Eau commune.	45 —

On mélange et on laisse déposer.

On donne la teinte verte que l'on connaît aux liqueurs d'absinthe communes, avec du bleu préparé par le drap de laine (1),

(1) Voir *Traité de distillation de Duplaixy*.

du safran et du caramel en proportions variables, suivant la teinte que l'on veut obtenir. Les absinthes fines se colorent en vert par la macération sur une partie des plantes employées dans leur préparation.

Les liqueurs d'absinthe par mélange s'obtiennent en faisant dissoudre les essences dans une partie de l'alcool fort qu'on ajoute au reste du mélange d'alcool et d'eau.

Nous allons donner comme spécimen les formules de la liqueur d'absinthe dite fine, soit par distillation, soit par mélange.

Absinthe fine.

Par distillation :		Par mélange :	
Grande absinthe sèche et mondée	2500	Essence de grande absinthe. . .	30
Petite »	500	— de petite absinthe. . .	10
Hysope fleurie.	1000	— d'hysope.	6
Mélisse citronnée.	1000	— de mélisse.	6
Anis vert.	5000	— d'anis.	100
Badiane.	1000	— de badiane.	100
Fenouil.	2000	— de fenouil.	30
Coriandre.	1000	— de coriandre.	2
Alcool à 85°.	80 litres.	Alcool à 85°.	80
Eau commune. . . .	20 —	Eau commune.	20

100 litres contiennent 68 litres d'alcool pur, soit 680cc par litre. — Un petit verre renferme 20cc d'alcool pur.

Un petit verre contient 20cc 4 dixièmes d'alcool pur et 0,085 essences diverses, soit 0,010 milligr. essence d'absinthe.

En examinant les formules des liqueurs d'absinthe de différentes qualités, on est frappé de la différence qui existe dans la proportion de l'alcool et des essences.

En effet, tandis que les absinthes ordinaires et demi-fines ne renferment que 50 à 60 litres d'alcool à 85 degrés et 100 à 150 grammes d'essences diverses pour 100 litres de liqueur, les absinthes fines et suisses contiennent jusqu'à 95 litres d'alcool à 85 degrés et près de 300 grammes d'essences.

Quantité d'alcool pur et d'essences contenues dans chaque verre ou 30 cent. cubes de la liqueur d'absinthe, selon la qualité :

	Alcool pur.	Essences diverses.	Essence d'absinthe.
Absinthe ordinaire. . .	14,3	0,030	0,005
— demi-fine. . .	15	0,046	0,010
— fine.	20,4	0,085	0,010
— suisse.	24,2	0,085	0,010
Eau-de-vie de Cognac.	16,8	—	—

Dans l'exposé qui précède, nous avons mis à dessein une colonne indiquant comparativement la quantité d'alcool contenue dans un verre d'eau-de-vie de Cognac, afin de pouvoir montrer qu'à dose égale, les buveurs d'absinthe absorbent une plus grande proportion d'alcool que les buveurs d'eau-de-vie.

Il résulte des nombres inscrits dans ce tableau que chaque verre de liqueur d'absinthe suisse, qui est la plus employée, renferme 24 cent. cubes d'alcool pur, 0,085 milligr. d'essences diverses et 0,010 milligr. d'essence pure d'absinthe, tandis que l'eau-de-vie de Cognac ne contient que 16^{cc},8 d'alcool pur.

D'après les renseignements que nous avons pu recueillir, il est rare que l'on prenne plus de 2 à 10 petits verres d'eau-de-vie par jour, tandis que les amateurs d'absinthe en absorbent facilement de 2 à 30 verres, selon les différentes saisons de l'année. En été, la consommation en est beaucoup plus grande, surtout dans le midi. Un de mes confrères d'Algérie m'a confirmé ce fait, en me racontant que dans ce pays la liqueur d'absinthe étendue d'eau remplace la bière, les eaux sucrées et gazeuses qui se consomment en si grande quantité dans nos cafés.

Or, si l'on prend dans une journée 30 verres d'absinthe, on absorbe 726 cent. cubes d'alcool pur et 2^{gr},550 essences diverses renfermant 0,300 milligr. d'essence d'absinthe. En voyant la faible quantité que ces différents liquides renferment d'essence d'absinthe pure, on peut dire que prise isolément et à la dose d'un à deux verres par jour, cette liqueur ne peut avoir aucune influence fâcheuse sur l'état mental du consommateur. Mais ainsi que nous l'avons démontré précédemment, la liqueur d'absinthe possède une saveur si douce, si agréable, qu'il est difficile de résister à la tentation lorsqu'on a commencé à en faire un usage régulier.

Au bout de peu de temps, le buveur d'absinthe augmente les doses et l'état d'abrutissement arrive successivement, parce qu'en absorbant 5, 10, 15, 20 et 30 verres de cette liqueur par jour, il se trouve constamment sous la double influence de l'excitation produite par 121, 242, 363, 484 et 726 cent. cubes d'alcool absolu étendu d'une faible quantité d'eau, ainsi que

sous l'influence de l'action exercée sur l'économie par 0,425, 0,850, 1,275, 1,700 et 2,500 milligr. d'essences diverses.

Cette absorption a lieu d'autant plus rapidement qu'elle n'est pas retardée. comme dans le vin, par des matières extractives astringentes ou sucrées.

D'après ce que nous avons montré précédemment, la dose maximum de l'eau-de-vie consommée par un fort buveur serait de dix petits verres par jour, correspondant à 168 cent cubes d'alcool, tandis qu'il n'est pas rare de voir des amateurs d'absinthe absorber jusqu'à trente verres de cette liqueur contenant 226 cent cubes d'alcool pur.

Ainsi les dangers de la liqueur d'absinthe paraissent résulter : 1° de la quantité énorme qui est employée et qui se trouve quand la consommation est poussée à l'excès, dix fois, vingt fois plus forte que celle de l'eau-de-vie prise en nature dans les mêmes circonstances; 2° de l'action spéciale des essences et en particulier de l'essence d'absinthe qui viennent ajouter leur influence funeste à celle de la proportion énorme d'alcool.

REVUE MÉDICALE.

Considérations sur la chlorose et l'anémie dans l'espèce humaine, à propos de la communication de M. Boussingault, sur le fer contenu dans le sang et les aliments; par M. Bouillaud.

Les belles recherches de M. Boussingault sur l'existence du fer dans les plantes, et le rôle important qu'il y remplit, me fournissent une occasion toute naturelle de présenter à l'Académie quelques considérations sur la chlorose et l'anémie de l'espèce humaine, double maladie sur laquelle il appartenait à notre époque médicale de répandre les plus vives et les plus abondantes lumières. Grâce aux travaux de cette époque, il s'est opéré une sorte de révolution des plus heureuses dans cette partie de la médecine. Or ces travaux se rattachent de la manière la plus étroite à ceux auxquels s'est livré M. Boussingault,

au sujet des leçons qu'il a faites au Conservatoire sur l'alimentation. Au reste, ces rapports de la médecine avec les sciences naturelles cultivées par les membres de la plupart des autres sections de cette Académie deviennent chaque jour de plus en plus évidents. Aussi, nul plus que moi n'a-t-il écouté d'une oreille attentive la lecture de notre éminent confrère, et applaudi à cet esprit de précision avec lequel il a procédé dans ses importantes et curieuses études.

Le mot *anémie* est assez nouveau en médecine, et c'est au sein de cette Académie même qu'il fut prononcé, pour la première fois, par Hallé, dans son savant rapport sur la maladie des mineurs d'Anzin, pour la dénomination de laquelle il fut proposé. On était loin de se douter au commencement de ce siècle, époque à laquelle remonte le rapport dont il s'agit, que la maladie des mineurs d'Anzin, si le nom d'*anémie* en indiquait réellement la nature, loin de constituer une maladie essentiellement différente de toute autre, n'était qu'une forme d'une maladie des plus communes, jusque-là, il est vrai, à peu près entièrement inconnue sous le point de vue de son élément constitutif, c'est-à-dire une diminution plus ou moins considérable dans la masse totale du sang. Cherchez, en effet, dans les ouvrages les plus classiques du commencement de ce siècle, l'étude de CETTE *anémie*, et vous n'y trouverez point sa description.

J'en pourrais dire à peu près autant de la chlorose elle-même, dont le nom du moins avait déjà cours dans la science. Mais l'idée qu'on se formait de cette maladie n'offrait encore rien d'arrêté, de précis, de *déterminé*. Les choses en étaient là qu'on la désignait souvent, par exemple, sous le nom de maladie des jeunes filles (*morbus virgineus*). Sans doute, la chlorose est fréquente, en effet, chez les jeunes filles, et je conviendrai volontiers qu'elles en offrent souvent le modèle le plus accompli et pour ainsi dire le véritable type. Mais je dois m'empresser d'ajouter que, depuis le moment où l'on a reconnu que l'élément fondamental et *pathognomonique* de la *chlorose* consiste en une diminution plus ou moins considérable des globules du sang, ce ne sont pas seulement les filles à l'âge de puberté, mais les filles et les femmes de tout âge ; et ce ne sont

pas seulement les filles et les femmes, mais aussi les garçons et les hommes de tous les âges que cette maladie peut affecter et affecte réellement.

On peut affirmer aujourd'hui que, parmi les maladies *constitutionnelles*, il n'en est point de plus universellement répandues que la chlorose et l'anémie, lesquelles se rencontrent très-souvent réunies, et de là ce nom de *chloro-anémie*, si souvent prononcé de nos jours, tandis qu'il était complétement inconnu il n'y a pas plus d'une quarantaine d'années. Le mot simple de *chlorose*, alors employé, comme je l'ai dit plus haut, ne se rencontre cependant pas dans la table générale des maladies dont la *Nosographie philosophique* de Pinel contient la description, et l'on sait que cet ouvrage a été, durant environ un quart de siècle (à partir des dernières années du XVIIIe siècle jusqu'en 1818), l'ouvrage de médecine le plus classique.

Les temps sont bien changés, et si la chlorose et l'anémie sont aussi fréquentes chez les plantes que dans l'espèce humaine, assurément M. Boussingault ne sera pas embarrassé pour les y rencontrer. Ce serait d'ailleurs s'écarter de la stricte vérité que de soutenir, comme le font quelques-uns, que l'anémie et la chlorose constituent réellement des maladies nouvelles, ou du moins des maladies beaucoup plus fréquentes aujourd'hui qu'autrefois. Rien du moins, absolument rien le prouve. Mais avant qu'on eût découvert les éléments qui les constituent essentiellement sous leurs rapports anatomique et physiologique, on les étudiait sous d'autres noms, et malheureusement on se trompait souvent sur leur véritable nature. De là des traitements mal inspirés, contraires quelquefois aux indications fondamentales, grave question de pratique sur laquelle je n'ai pas l'intention d'insister aujourd'hui.

Qu'il me suffise de terminer par cette réflexion, que l'Académie voudra bien, je l'espère, accueillir avec quelque sympathie. La médecine, bien qu'elle possède un élément scientifique qui la caractérise essentiellement, et en constitue la *spécialité*, se rallie par ses autres éléments aux sciences physiques proprement dites (physique, mécanique, chimie, etc.), d'une manière tellement intime, qu'elle ne saurait s'en séparer, et qu'elle s'identifie réellement avec elles. Aussi, ne cesse-t-elle

de faire appel à leurs lumières, sans jamais renoncer à cet élément supérieur, l'élément moral et intellectuel, dont la connaissance ne lui est pas moins nécessaire que celle de l'élément physique. Sous ce double rapport, l'Académie ne me permettra-t-elle pas de lui dire que l'heureux moment est enfin arrivé, où la médecine, science de l'homme à l'état sain et à l'état malade, est en pleine possession de ces connaissances rigoureusement démontrées, qui, selon notre immortel Bichat, devaient lui donner *le droit d'être associée aux sciences exactes, du sein desquelles*, dit-il, *elle fut longtemps repoussée?*

VARIÉTÉS.

Absorption de l'hydrogène par le nickel.

D'après le professeur Boettger le nickel poreux possède comme le palladium, la propriété d'absorber l'hydrogène naissant. Un morceau de nickel, employé comme électrode négatif dans une eau acidulée, a en douze heures, absorbé 165 fois son volume d'hydrogène. Si on le détache du circuit et si on le place sous l'eau, il dégage peu à peu des bulles de gaz et en quelques jours il a rendu tout l'hydrogène qu'il avait absorbé. Le palladium absorbe quatre fois plus d'hydrogène que le nickel et le rend plus rapidement, en produisant assez de chaleur pour enflammer du coton-poudre. (*Franklin institute.*)

Mort du célèbre physicien MORSE.

Samuel Finley Brase Morse, dont le nom est intimement lié à l'histoire de la télégraphie électrique, est mort le 2 avril dernier à New-York; il était né en 1791, à Charlestown.

Morse est-il réellement l'inventeur de la télégraphie électrique? Non sans doute, car d'autres avant lui et Franklin en particulier avaient eu l'idée de faire parcourir au courant électrique une certaine longueur de fil; mais ce qu'il faut recon-

naître, c'est que Morse a eu l'incontestable mérite, tout en se servant des recherches de ses devanciers, d'en faire une véritable application pratique, et d'imaginer des appareils et un alphabet de signaux qui ont permis d'augmenter singulièrement la rapidité de la transmission. Depuis lors bien des progrès ont été accomplis, mais on ne doit pas oublier que la France et surtout l'Angleterre emploient encore aujourd'hui le récepteur et l'alphabet Morse, et que ces deux pays ont payé leur dette de reconnaissance à l'inventeur il y a une quinzaine d'années en lui accordant une large récompense pécuniaire (*Extrait du journal de la Société des arts et des artisans américains.*)

F. B.

Sur les alcaloides des graines de cévadille; par M. WEIGELIN (1).

Suivant l'auteur, les graines de cévadille (*veratrum sabadilla*) renferment, outre la vératrine, la sabadilline déjà signalée par Couerbe, et un nouvel alcaloide, la *sabatrine*. Pour extraire cet alcaloide, on épuise les graines broyées par de l'eau bouillante et acidulée d'acide sulfurique, on concentre la décoction, et l'on y ajoute de l'alcool pour précipiter les parties mucilagineuses. Après vingt-quatre heures de repos, on décante, on sépare l'alcool par distillation, puis on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque, à chaud. On dissout ensuite dans l'éther le précipité qui s'est formé, afin de le débarrasser de la vératrine et on évapore la liqueur éthérée qui abandonne une résine rougeâtre; celle-ci se transforme en une poudre blanche, par une série de dissolutions et de précipitations dans l'eau.

La solution ammoniacale filtrée renferme la sabatrine, qu'on lui enlève en l'agitant avec l'alcool amylique; on distille ensuite, on reprend le résidu par l'alcool, on y ajoute de l'eau, on décolore par le noir animal, on filtre, on distille l'alcool et enfin l'on ajoute de l'ammoniaque au résidu aqueux. Le produit est repris par l'éther qui dissout la sabatrine et qui laisse la sabadilline impure.

---

(1) *Neues Jahrbruch für Pharmacie-Chemisches Centralblatt.* -- *Bulletin de la Société chimique.*

L'auteur a obtenu la sabadilline cristallisée au moyen de la benzine; elle est à peine soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rouge.

L'ammoniaque ne la précipite pas de ses solutions. Le bichromate de potasse, le ferrocyanure et l'iodure de potassium ne réagissent pas sur la sabadilline.

Cet alcaloide n'est ni sternutatoire ni vomitif. Il renferme $C^{41}H^{66}Az^2O^{13}$.

La composition de la sabatrine est représentée par $C^{51}H^{86}Az^2O^{17}$. Suivant l'auteur, la formule de la vératrine serait $C^{52}H^{86}Az^2O^{15}$.

La vératrine du commerce contient toujours de la sabadilline et de la sabatrine.

Sur un nouvel alcaloide des quinquinas, la quinamine; par M. Hesse (1).

Une nouvelle espèce de quinquina, le *cinchona succirubra*, provenant des Indes anglaises, contient, d'après M. Hesse, principalement de la quinidine, une petite quantité de quinine et un nouvel alcaloide qu'il nomme la *quinamine,* mais dont il ne fait pas connaître la composition ni le mode d'extraction.

Cet alcaloide fond à 172 degrés, n'est presque pas amer, cristallise en longues aiguilles déliées, solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau, dans la potasse et dans l'ammoniaque. Il se combine avec les acides et forme des sels très-solubles dans l'eau. Le sulfate neutre cristallise difficilement en lamelles hexagonales ou en prismes courts.

La quinamine n'est pas fluorescente; elle ne donne pas avec le chlore et l'ammoniaque la réaction si caractéristique de la quinine, indiquée par M. André. Avant d'admettre l'existence de cet alcaloide, et malgré la confiance qu'inspirent les travaux de M. Hesse, de nouvelles expériences nous semblent nécessaires.

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft. Bulletin de la Société chimique.*

Sur un nouvel acide dérivé de l'aloès; par M. Weselsky (1).

On sait que l'aloès soumis à l'action de la potasse en fusion fournit de l'orcine et de l'acide paroxybenzoïque. M. Weselsky a trouvé dans les eaux mères de cet acide un nouvel acide qui cristallise en aiguilles et qui est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Ce produit, que l'auteur nomme *acide alorcinique*, forme avec les oxydes, tels que la chaux, la baryte, l'oxyde de cuivre, etc., des sels cristallisés. Sa composition est représentée par la formule

$$C^9H^{10}O^8$$

Quand on le chauffe, il répand une odeur analogue à celle de la coumarine. Sa solution alcaline se colore en rouge cerise à l'air; les hypochlorites le colorent en rouge pourpre. Le sous-acétate de plomb donne un précipité qui rougit à l'air. Cet acide réduit le tartrate cupropotassique.

La potasse fondante le transforme en orcine :

$$C^9H^{10}O^8 + H^2O = C^7H^8O^2 + C^2H^4O^2.$$

P.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les phosphines aromatiques; par M. A. W. Hofmann (2). — L'auteur s'est servi il y a quelques temps (voir ce recueil, t. XV, p. 169) de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré ou iodure de phosphonium PH^4I, pour préparer les phosphines éthylées et méthylées : il chauffait ce composé avec de l'oxyde de zinc et de l'iodure d'éthyle ou de méthyle. Il a cherché à préparer de même les phosphines aromatiques.

Pour la phénylphosphine et la toluylphosphine, bases dérivant des phénols et qui correspondraient à l'aniline et à la toluidine,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft. Bulletin de la Société chimique.*

(2) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft,* t. V, p. 100.

$(C^{12}H^5)H^2Az$	$(C^{12}H^5)H^2P$
Aniline.	Phénуphosphine.
$(C^{14}H^7)H^2Az$	$(C^{14}H^7)H^2P$
Toluidine.	Toluylphosphine.

il n'a pu réussir. Au contraire, il a obtenu avec facilité la benzylphosphine et la dibenzylphosphine, bases dérivées d'un alcool aromatique, l'alcool benzylique, et correspondantes aux ammines de ces alcools, mais isomériques avec la toluidine ou toluylammine et la ditoluylammine,

$(C^{14}H^7)H^2Az$	$(C^{14}H^7)H^2P$
Benzylammine.	Benzylphosphine.
$(C^{14}H^7)^2HAz$	$(C^{14}H^7)^2HP$
Dibenzylammine.	Dibenzylphosphine.

Il suffit de chauffer pendant six heures en vase clos, vers 160 degrés, un mélange à équivalents égaux de chlorure de benzyle, d'iodure de phosphonium et d'oxyde de zinc. Il se forme, en même temps que des produits gazeux, une masse cristalline qui, distillée avec de l'eau, donne un liquide huileux se déposant au fond du vase. On le sépare, on le sèche et on le rectifie dans l'hydrogène. Ce corps, doué d'une odeur vive, bout vers 80 degrés, et présente la composition de la benzylphosphine. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Au contact de l'air, il s'altère très-rapidement, en s'échauffant au point d'entrer en ébullition. Son iodhydrate cristallise avec facilité en belles aiguilles longues et incolores que l'eau détruit, mais qui se forment très-bien dans la solution d'acide iodhydrique.

Le résidu de la distillation qui a fourni la benzylphosphine renferme de la dibenzylphosphine. Il se change par le repos en une bouillie cristalline; on essore la masse, on fait recristalliser le produit dans l'alcool bouillant, après traitement au noir animal : l'alcali secondaire se dépose en belles aiguilles brillantes. Il est fusible à 205 degrés, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, très-soluble à chaud, à peu près insoluble dans l'éther; il se volatilise à une haute température, mais en se décomposant partiellement. L'auteur n'a pu le faire entrer en combinaison avec un acide. L'air n'attaque pas la dibenzylphosphine, même à chaud.

Les réactions de formation des deux alcalis qui font l'objet

de ce travail peuvent être représentées par les formules suivantes :

$2C^{14}H^7Cl$ +	$2PH^4I$ +	$2ZnO$ =	$2PH^3(C^{14}H^7)I$ +	$2ZnCl$ +	H^2O^2
Chlorure de benzyle.	Iodure de phosphonium.		Iodure de benzylphosphonium.		
$2C^{14}H^7Cl$ +	PH^4I +	$2ZnO$ =	$PH^2(C^{14}H^7)^2I$ +	$2ZnCl$ +	H^2O^2
			Iodure de dibenzylphosphonium.		

Sur les produits d'oxydation des phosphines; par M. A. W. Hofmann (1). — Les phosphines primaires et secondaires s'oxydent rapidement à l'air pour la plupart, et parfois avec une telle énergie qu'elles peuvent s'enflammer. On obtient des produits d'oxydation semblables à ceux qui se forment dans ces conditions, par l'action de l'acide nitrique sur ces alcalis, action observée en voulant doser le phosphore dans ces corps par la méthode de Carius. Les composés qui prennent naissance dans les deux cas sont des acides phosphorés qui présentent avec l'acide phosphorique des relations intéressantes : M. Hofmann désigne ces acides sous le nom d'acides *phosphiniques.*

L'*acide monométhylphosphinique*, $PO^6H^2(C^2H^3)$, s'obtient en faisant passer de la méthylphosphine gazeuse dans de l'acide azotique fumant. Lorsque la base n'est pas pure, mais renferme de l'hydrogène phosphoré, chaque bulle de gaz arrivant produit une petite explosion, sans danger si l'on conduit lentement l'opération. Il se forme simultanément de l'acide monométylphosphinique et de l'acide phosphorique. On chasse au bain-marie l'acide nitrique renfermé dans le produit, on traite ensuite par l'eau, et on maintient la liqueur en ébullition avec de la litharge pendant quelque temps. On reprend le mélange insoluble qui s'est produit par l'acide acétique : celui-ci dissout le phosphinate de plomb et laisse insoluble le phosphate. On précipite la liqueur filtrée par l'acide sulfhydrique, on filtre de nouveau et l'on évapore la solution pour chasser l'acide acétique. Le résidu se prend par le refroidissement en une masse cristalline que l'auteur compare au blanc de baleine. L'acide monométhylphosphinique ainsi obtenu est so-

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 104.

luble dans l'eau et attire l'humidité de l'air, il est encore soluble dans l'alcool et même un peu dans l'éther. Il fond à 105 degrés et peut être distillé. L'acide azotique fumant ne peut le détruire.

Il renferme deux H remplaçables par des métaux et fournit par suite deux séries de sels : des sels acides $PO^6(C^2H^3)HM$, et des sels neutres $PO^6(C^2H^3)M^2$.

L'auteur décrit deux sels d'argent $PO^6(C^2H^3)HAg$ et $PO^6(C^2H^3)Ag^2$, deux sels de plomb et le sel de baryte acide.

L'*acide diméthylphosphinique* $PO^4(C^2H^3)^2H$ se prépare en faisant agir l'acide nitrique fumant sur la diméthylphosphine en solution chlorhydrique. Le mélange obtenu est évaporé à siccité, puis traité par l'oxyde d'argent pour enlever les dernières portions d'acide chlorhydrique. On filtre pour séparer le chlorure d'argent, on décompose le phosphinate d'argent par l'acide sulfhydrique, on filtre de nouveau et l'on évapore. L'acide diméthylphosphinique se prend par le refroidissement en masse confusément cristalline. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible à 76 degrés, et peut être distillé sans altération. Il est monobasique et ne donne qu'une classe de sels : l'auteur décrit celui d'argent.

L'*acide éthylphosphinique* $PO^6(C^4H^5)H^2$ s'obtient comme l'acide méthylphosphinique auquel il ressemble d'ailleurs beaucoup. Il est très-soluble dans l'eau, fusible à 44 degrés, et susceptible de distiller sans s'altérer. Son sel d'argent est amorphe.

L'*acide diéthylphosphinique* $PO^4(C^4H^5)^2H$ se prépare comme l'acide diméthylphosphinique. C'est un liquide, même à —25 degrés; sa composition a été établie par l'analyse du sel argentique.

MM. Cahours et Hofmann avaient obtenu autrefois l'oxyde de triéthylphosphine en fixant O^2 sur la triéthylphosphine. Les corps qui viennent d'être décrits dérivent de même des phosphines primaires et secondaires par fixation d'oxygène ; ces oxydations sont comparables à celle au moyen de laquelle on transforme l'hydrogène phosphoré en acide phosphorique :

$$\underset{\text{Phosphinamine.}}{PH^3} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + O^8 = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PO^8H^3}$$

$PH^2(C^2H^3)$. . . . . $+O^6 = PO^6H^2(C^2H^3)$
Méthylphosphine. Ac. méthylphosphinique.
$PH(C^2H^3)^2$. . . . . $+O^4 = PO^4H(C^2H^3)^2$
Diméthylphosphine. Ac. diméthylphosphinique.
$P(C^2H^3)^3$. . . . . $+O^2 = PO^2(C^2H^3)^3$
Triméthylphosphine. Oxyde de triéthylphosphine.

Ces corps présentent, on le voit, avec l'acide phosphorique des relations étroites. Ils forment une série parallèle à celle des acides arsénique et cacodylique.

Ac. phosphorique. . . .	PO^8H^3	Ac. arsénique.	AsO^8H^3
Acide monométhylphosphinique.	$PO^6H^2(C^2H^3)$	Ac. monométhylarsénique.	$AsO^6H^2(C^2H^3)$
Acide diméthylphosphinique.	$PO^4H(C^2H^3)^2$	Ac. diméthylarsénique ou cacodylique. . .	$AsO^4H(C^2H^3)^2$
Oxyde de triméthylphosphine.	$PO^2(C^2H^3)^3$	Ox. de triméthylarsine.	$AsO^2(C^2H^3)^3$

Cette dernière comparaison montre une fois de plus combien sont grandes les analogies entre l'histoire du phosphore et celle de l'arsenic.

Sur plusieurs sels d'or; par M. A. H. Allen (1). — On admet généralement que le sulfate et le nitrate d'or sont d'une grande instabilité et qu'il suffit d'étendre d'eau les solutions de ces sels pour les décomposer. D'après l'auteur, au contraire, une solution d'oxyde d'or dans l'acide nitrique, après avoir été fortement additionnée d'eau, reste limpide et donne tous les caractères des sels d'or; ce n'est qu'après un assez long temps qu'elle se trouble en déposant de l'oxyde d'or. Il en serait de même du sulfate d'or obtenu par l'acide sulfurique et l'oxyde d'or : la décomposition serait très-lente, de plus, elle ne serait jamais totale.

La poussière d'or se dissout à chaud dans l'acide sulfurique additionnée de permanganate de potasse. La liqueur n'est pas troublée quand on l'étend d'eau : l'acide oxalique et le sulfate de protoxyde de fer en précipitent de l'or réduit. La même expérience faite en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide nitrique donne lieu également à la solution de la poussière d'or,

---

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 8.

mais le produit se décompose par l'addition d'eau. Cette réduction est due à la présence des vapeurs nitreuses : si, en effet, à une solution limpide et étendue de nitrate d'or, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique nitreux, de l'or se trouve rapidement réduit.

Faits pour servir à l'histoire de l'urine; par M. SALKOWSKI (1). — **Dosage de l'acide urique dans l'urine**; par M. SCHWANERT (2). — Lorsqu'on dose l'acide urique contenu dans l'urine par précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient des chiffres trop faibles, l'acide urique n'étant pas absolument insoluble. M. Salkowski vient de publier un certain nombre d'expériences tendant à établir ce résultat important pour les physiologistes que cette méthode si généralement suivie conduit à une erreur considérable; elle ne donnerait que la moitié environ de l'acide contenu dans les urines analysées.

Ayant précipité l'acide urique d'une urine par addition d'acide chlorhydrique, l'auteur a filtré le liquide, l'a sursaturé d'ammoniaque, puis l'a filtré de nouveau après vingt-quatre heures et précipité par l'azotate d'argent. Le précipité recueilli a été décomposé par SH, et la liqueur obtenue maintenue quelque temps à l'ébullition, filtrée bouillante et évaporée : la solution concentrée renferme de l'acide urique qui se précipite par addition d'acide chlorhydrique. M. Salkowski a constaté d'ailleurs la nature et la pureté de cet acide urique. Voici les chiffres obtenus par lui dans trois expériences, et rapportés à 100^{cc} d'urine :

Acide urique.	Précipité par HCl.	Précipité par AgO,AzO^5.	Total.
I	0.031	0.035	0.066
II	0.036	0.025	0.061
III	0.029	0,027	0.056

D'après l'auteur, le chiffre total ainsi obtenu est encore au-dessous de la vérité, les lavages du précipité argentique et de

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 316.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 248.

l'acide urique étant, parmi d'autres, des causes d'erreurs importantes.

M. Schwanert a répété les expériences de M. Salkowski, et a constaté comme lui que tous les résultats obtenus jusqu'ici dans les dosages d'acide urique sont fort éloignés de la vérité; mais il propose de supprimer dans ces dosages le traitement fort long de M. Salkowski et de le remplacer par une simple correction. MM. Veit et Zabelin ayant déterminé (1) le coefficient de solubilité de l'acide urique dans l'urine acidulée par l'acide chlorhydrique, M. Schwanert propose d'ajouter au poids d'acide urique précipité $0^{gr},0048$ par $100^{cc.}$ des liqueurs employées tant pour précipiter que pour laver. Il a vérifié expérimentalement ce coefficient et l'a trouvé exact. De plus, il a fait l'analyse d'un certain nombre d'urines en opérant ainsi et comparativement d'après la méthode de M. Salkowski, et il a obtenu des résultats concordants, quoiqu'un peu plus faibles dans le second cas : or, nous avons vu que celui-ci correspond à une erreur en moins.

Dosage de l'ammoniaque; par M. H. Fleck (2). — M. Chapmann a basé sur la réaction de Nessler (voir ce recueil, t. X, p. 396) une méthode de dosage volumétrique de l'ammoniaque : avec une solution ammoniacale titrée, il cherche à produire avec le réactif mercurique une coloration identique à celle que donne avec ce même réactif un volume déterminé de la solution à doser; le poids d'ammoniaque renfermé dans la liqueur titrée employée est égal au poids cherché.

L'iodure de tétramercurammonium, $AzHg^4I + H^2O^2$, que produit le réactif en question avec l'ammoniaque, est insoluble dans les solutions alcalines : d'après M. Fleck, il le serait aussi dans les liqueurs chargées de sels de chaux et de magnésie, mais soluble dans l'hyposulfite de soude. L'auteur profite de ces faits pour instituer une méthode de dosage volumétrique dont l'application semble *a priori* plus facile que celle de la

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. suppl. II, p. 313.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 263.

précédente. Il fait une liqueur alcaline d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium en employant 50 grammes d'iodure de potassium, 160 grammes de soude caustique et un léger excès de sublimé pour un litre de liqueur : 100^{cc} de cette solution renferment environ 1^{gr},5 de mercure. Pour opérer, il ajoute à la liqueur ammoniacale à titrer d'abord un centimètre cube de solution de sulfate de magnésie au dixième, puis un excès du réactif précédent : toute l'ammoniaque est séparée par précipitation ; on recueille le précipité, on le lave à l'eau alcaline, on le dissout sur le filtre par une solution d'hyposulfite de soude et l'on dose le mercure dans le liquide obtenu au moyen d'une liqueur titrée de sulfhydrate de soude. Le poids du mercure obtenu permet de calculer celui de l'ammoniaque d'après la formule du précipité donnée ci-dessus.

Préparation de l'acide azoteux; par M. Streiff (1). — La préparation de l'acide azoteux peut se faire très-facilement au moyen des cristaux des chambres de plomb. On introduit ces cristaux dans un appareil convenable, et l'on fait tomber de l'eau sur eux goutte à goutte ; ils se décomposent suivant la réaction bien connue et donnent un courant d'acide azoteux dont on règle l'intensité par la rapidité d'écoulement de l'eau dans l'appareil.

Les cristaux eux-mêmes s'obtiennent facilement en solution dans l'acide azotique en faisant passer du gaz sulfureux sec dans de l'acide nitrique fumant refroidi avec soin : le liquide prend bientôt une consistance huileuse, et peut dès lors être introduit dans l'appareil indiqué ci-dessus et soumis à l'action de l'eau comme les cristaux purs.

Jungfleisch.

Nous annonçons avec un profond regret la mort de notre collaborateur et ami M. le Dr Vigla.

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 285.

Le Gérant : Georges MASSON.

1238 — Paris. — Imprimerie Cusset et Cᵉ, rue Racine, 26.

Recherches sur la fermentation alcoolique; par M. DUMAS.

(Suite et fin) (1).

Action des bases. — J'ai examiné la manière d'agir de la soude, de la potasse et de l'ammoniaque sur la levûre et leur effet sur la fermentation à diverses doses. Il suffira de préciser ce qui concerne l'ammoniaque.

J'ai fait marcher ensemble huit expériences : la première servant de témoin ne contenait que le sucre, la levûre et l'eau ; dans les sept autres, on avait ajouté des quantités d'ammoniaque équivalentes à 1, 2, 3, 4, 8, 16 et 24 fois l'acide contenu dans la levûre.

La fermentation s'est manifestée presque aussi vite et a marché presque aussi rapidement, au moins le premier jour, même dans le vase qui contenait 4 fois autant d'ammoniaque qu'en exigeait la saturation de l'acide de la levûre. Lorsque la dose d'ammoniaque s'élevait à 8 ou même à 16 fois cette quantité, la fermentation s'est déclarée plus lentement, mais six heures ne s'étaient pas écoulées qu'elle se manifestait.

Quant au vase qui avait reçu une quantité d'ammoniaque équivalente à 24 fois l'acide de la levûre, il n'a donné aucun signe de fermentation.

A l'égard des autres, dès les premières heures la levûre formant boue au fond des vases avait repris son acidité, et, dès le lendemain, la liqueur elle-même était devenue acide d'une manière très marquée dans ceux qui contenaient 1, 2 et 3 fois la quantité d'ammoniaque nécessaire à la saturation de l'acidité normale de la levûre, et légèrement acide dans le vase où la dose de cet alcali était portée jusqu'à 4 fois.

Au delà de cette dose, les fermentations ont été très-incomplètes; elles se sont terminées, lorsqu'il restait encore beaucoup de sucre dans les liqueurs.

On pouvait se demander si la présence de l'ammoniaque n'avait pas amené la production de l'acide neutre ou celle de

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, p. 161.

l'acide nitreux. Ni l'un ni l'autre de ces acides n'existait dans les vases où l'acidité s'était le mieux manifestée.

La levûre paraît donc jouir du pouvoir de produire ou d'exhaler un acide qui neutralise les bases en contact avec elle; mais ce pouvoir est limité.

Que l'on ajoute, par exemple, de l'eau de chaux en quantité égale à celle qu'exige la saturation de l'acide normal de la levûre, la fermentation, à peine retardée, reprendra bientôt sa marche ordinaire.

Mais qu'on ajoute de la chaux éteinte ou de la magnésie calcinée en quantités égales à la moitié du poids de la levûre, il n'y aura pas de fermentation, circonstance qui s'accorde bien avec l'emploi de la chaux, comme moyen de conserver le sucre sous forme de sucrate, en usage dans certains procédés de l'industrie. Si, au lieu de bases alcalines, on emploie des bases saturant mal les acides, telles que les oxydes de zinc, l'oyde rouge de fer et même la litharge, la fermentation suivra son cours, et, quand elle s'arrêtera, on ne trouvera plus trace de sucre dans les liqueurs.

Ainsi, les alcalis tendent à arrêter la fermentation, mais ne la suppriment qu'autant que leur dose est assez forte.

Il ne faut pas confondre le pouvoir dont jouit la levûre, de produire ou d'exhaler un acide capable de neutraliser les bases dont elle est entourée, avec l'effet qui résulte de la neutralisation de ces bases par l'acide carbonique, provenant de la fermentation alcoolique.

J'ai essayé de démêler par une expérience précise la part qui revient à chacune de ces influences.

J'ai mis en présence 10 grammes de levûre, 10 grammes de carbonate de soude et 200 centimètres cubes d'eau sucrée au dixième. Le quatrième jour, la fermentation était terminée et la liqueur ne contenait ni sucre interverti, ni sucre non interverti.

Les autres substances étant employées en mêmes proportions, j'ai porté à 70 grammes la dose de carbonate de soude. Le quatrième jour, il n'y avait pas eu de trace de fermentation, et la liqueur ne renfermait pas trace de sucre interverti, tout le sucre de canne employé ayant gardé son état normal.

Dans le dernier cas, si la fermentation avait eu lieu, tout le carbonate de soude aurait pu être converti en bicarbonate. Dans le premier, le sucre ayant pu fournir 6 où 7 fois la quantité d'acide carbonique nécessaire pour opérer cette conversion, ce bicarbonate a pris naissance et sa présence n'a plus gêné la fermentation.

Que se passe-t-il si l'on met en présence, avec le sucre, la levûre de bière et l'eau, un sel, tel que le sous-carbonate de magnésie? Sel insoluble, et, par conséquent peu capable, quoique basique, de gêner la fermentation, mais propre à s'unir à l'acide carbonique et à former un bicarbonate soluble. La fermentation s'effectue et il ne se dégage rien. La liqueur filtrée se trouble par l'ébullition, dégage de l'acide carbonique, et produit un dépôt abondant de carbonate de magnésie hydraté. Évaporée à la température ordinaire, elle fournit d'abondantes houppes cristallines de carbonate de magnésie également hydraté.

La craie se comporte de la même manière; mais la faible solubilité relative du bicarbonate de chaux rend le phénomène moins frappant.

Action des sels. — L'action des sels neutres ou des composés binaires analogues, sur la levûre de bière ou leur influence sur la fermentation, m'a présenté des résultats intéressants.

Après un certain nombre d'expériences préliminaires, j'ai adopté la marche suivante pour cette étude :

On prépare des solutions saturées à froid de chacun des sels; ces solutions sont mises en contact avec de la levûre de bière bien essorée, dans le rapport de 30 on 40 grammes pour un gramme de levûre. Après trois jours de contact, on décante la solution saline et on la remplace par une solution de sucre pur, au dixième.

Les phénomènes qu'on observe se rapportent donc : 1° à l'action de la solution saline sur la levûre; 2° à l'action de la solution sucrée sur les cellules de levûre pénétrées de la solution saline; 3° à l'action de la levûre, ainsi modifiée, sur le sucre, soit pour produire son interversion, soit pour exciter la fermentation.

Relativement à l'action des sels sur la levûre, j'ai constaté que beaucoup d'entre eux, surtout parmi les sels de potasse,

même en solution saturée, ne lui font éprouver aucun changement. Délayée dans leurs solutions, la levûre se comporte comme avec l'eau, demeure en suspension et se dépose fortement.

Parmi les autres, il en est un grand nombre qui déterminent la contraction des cellules ; le sel ammoniac, dont les solutions possèdent, sous le rapport de la capillarité, des propriétés particulières, mérite d'être signalé. La levûre, agitée dans une solution de ce sel, se dépose rapidement et se tasse au fond du vase, à peu près comme la fécule de pomme de terre qui se sépare de l'eau.

Il en est enfin, tels que le silicate de potasse et le borate de soude, qui coagulent la levûre et lui fond prendre immédiatement l'aspect grumeleux du caséum coagulé ou du chlorure d'argent floconneux.

Lorsque la levûre qui a séjourné dans la solution saline en est séparée et qu'elle est mise en rapport avec l'eau sucrée, le mouvement endosmotique résultant de l'action de ces solutions sur le liquide intérieur des cellules de levûre, est remplacé par un mouvement nouveau produit par l'eau sucrée. L'existence de ces phénomènes d'endosmose et d'exosmose se constate facilement par une expérience qui me paraît destinée à jeter quelque lumière sur la nature et sur les fonctions de la levûre.

Qu'on place de la levûre de bière fraîche dans une dissolution saturée à froid de tartrate neutre de potasse et l'on n'apercevra pas de changements; qu'on soumette ensuite cette levûre, séparée de la dissolution saline, à l'action de l'eau sucrée, la fermentation s'établira presque instantanément et suivra son cours avec rapidité. Cependant, le liquide dans lequel la fermentation s'est opérée présentera tous les caractères d'une dissolution d'albumine ordinaire : coagulation par la chaleur, par l'acide nitrique, par l'alcool. Le coagulum albumineux sera blanc et pur, comme si la levûre de bière avait été frappée d'albuminurie par la présence du tartrate neutre de potasse, le seul sel qui produise ce singulier effet.

Cependant, l'expérience n'offre rien de pareil, lorsqu'on met en présence, à la fois, le tartrate de potasse, la levûre de bière, le sucre et l'eau ; il faut donc en conclure que cette exsudation d'albumine est due au double mouvemnet résultant : 1° de

l'absorption par les cellules du liquide salin; 2° du remplacement de ce liquide salin par le liquide sucré. Si, en abandonnant les cellules, le tartrate de potasse n'avait pas entraîné avec lui l'albumine qu'elles contiennent, on n'aurait rien aperçu. Des analyses circonstanciées que je n'ai pu terminer, montreront, sans doute, que d'autres solutions salines déterminent d'autres séparations et permettent de faire ainsi l'analyse physiologique de la levûre et celle des organismes analogues.

Parmi les sels que j'ai eu l'occasion d'essayer, il en est qui favorisent jusqu'à un certain point la fermentation, tel est le bitartrate de potasse, ou qui du moins lui laissent parcourir son cours tout entier, sans contrariété. Il en est d'autres qui retardent la fermentation et qui la rendent incomplète, le phénomène s'arrêtant, lorsque la liqueur renferme beaucoup de sucre interverti.

Il en est qui ne lui permettent pas de s'établir, quoique le sucre ait été partiellement interverti.

Il en est enfin qui, non-seulement ne permettent pas à la fermentation de s'établir, mais qui s'opposent même à l'interversion du sucre.

Mes expériences ont porté sur cinquante sels environ, qu'elles m'ont conduit à classer dans les quatre catégories suivantes :

TABLEAU

de l'action qu'exerce la levûre de bière sur la dissolution du sucre candi, après trois jours de contact avec des dissolutions saturées des sels suivants :

« 1° Fermentation totale du sucre, plus ou moins rapide :

Sulfate de potasse.
Chlorure de potassium.
Phosphate de potasse.
Sulfovinate de potasse.
Sulfate de soude.
Bisulfite de soude.
Pyrophosphate de soude.
Lactate de soude.
Sulfométhylate de potasse.
Hyposulfate de potasse.
Hyposulfite de potasse.
Formiate de potasse.
Tartrate de potasse.
Bitartrate de potasse.
Sulfocyanure de potassium.
Cyanoferrure de potassium.
Cyanoferride de potassium.
Phosphate de soude.
Phosphate d'ammoniaque.
Sulfate de magnésie.
Chlorure de calcium.
Phosphate de chaux.
Sulfate de chaux.
Chlorure de strontium.
Alun.
Sulfate de zinc.
Sulfate de cuivre au 1/1000.

« 2° Fermentation partielle du sucre, plus ou moins ralentie :

Bisulfite de potasse.
Nitrate de potasse.
Butyrate de potasse.
Iodure de potassium.
Arséniate de potasse.
Sulfite de soude.
Hyposulfite de soude.
Hyposulfite de potasse.
Borax.
Savon blanc.
Nitrate d'ammoniaque.
Tartrate d'ammoniaque.
Sel de seignette.
Chlorure de barium.
Protosulfate de fer au 1/350.
Protosulfate de manganèse au 1/350

« 3° Interversion plus ou moins avancée du sucre, sans fermentation :

Azotite de potasse.
Chromate de potasse.
Bichromate de potasse.
Nitrate de soude.
Acétate de potasse.
Cyanure de potassium.
Sel marin.
Acétate de soude.
Sel ammoniaque.
Cyanure de mercure.
Monosulfure de sodium.

Que le cyanure de potassium et le monosulfure de sodium détruisent dans la levûre de bière toutes les propriétés physiologiques et même le pouvoir d'interversion exercé par l'infusion de levûre sur le sucre, on ne saurait en être surpris ; mais que l'acétate de potasse jouisse de la même propriété, on peut s'en étonner.

Cependant, j'ai vu souvent la dissolution d'acétate de potasse, après avoir séjourné dans la levûre, laisser celle-ci absolument impropre, soit à exciter la fermentation, soit à déterminer l'interversion du sucre. Si on porte la température à 28 ou 30 degrés, l'interversion a lieu dans des proportions très-faibles. Vers 35 degrés, elle m'a paru plus marquée ; mais la fermentation ne s'est jamais établie. Il est impossible de ne pas rapprocher cette propriété, de l'emploi fait par M. Sacc, de l'acétate de soude pour conserver les viandes et les légumes.

Parmi les phénomènes résultant de la présence des sels dans les cellules de levûre, au moment eù elles agissent sur le sucre, il en est que je dois signaler plus particulièrement, car ils semblent se rattacher à quelques vues chimiques ou physiologiques d'un haut intérêt.

Nous savons déjà que le soufre fournit de l'hydrogène sulfuré, en présence d'un liquide en fermentation. Les sulfates

exceptés, les combinaisons sulfurées se montrent dans ce cas particulièrement impressionnables.

Les sulfites et hyposulfites de soude, le sulfocyanure de potassium fournissent, par une fermentation qui tantôt s'arrête en chemin, tantôt se poursuit jusqu'à son terme naturel, une liqueur alcoolique qui, étant distillée en présence d'une dissolution de potasse, fournit un alcool contenant de l'aldéhyde et une matière odorante, exhalant fortement l'odeur agréable de fruitier. Cet alcool se trouble et devient laiteux par l'addition de l'eau. D'ailleurs la dissolution de potasse dépose par le refroidissement de la résine d'aldéhyde en abondance et par l'évaporation des sels qui offrent des caractères particuliers.

Avec l'hyposulfite de potasse, pendant tout le cours de la fermentation, il se dégage de l'hydrogène sulfuré mêlé à l'acide carbonique, phénomène que les sels précédents ne présentent pas, et le produit qui accompagne l'alcool à la distillation exhale l'odeur de l'ail.

Parmi les substances vénéneuses que j'avais intérêt à examiner dans leurs rapports avec la levûre de bière, le sulfate de cuivre se plaçait au premier rang. On sait, en effet, que ce sel, par un triste privilége, modifie d'une manière favorable la fermentation des pâtes produites par les farines avariées et en rend le pain plus ferme et plus blanc.

J'ai constaté, en effet, que si à la dose de 1/2000 le sulfate de cuivre détruit le pouvoir d'agir, comme ferment, que la levûre de bière possède; au contraire, à la dose de 1/40000, il ne trouble pas la fermentation, et celle-ci s'accomplit jusqu'à disparition totale du sucre.

RÉSUMÉ.

Si j'essaye de résumer ces expériences, je crois qu'elles permettent d'opposer les faits suivants à l'opinion de M. Liebig :

Aucun mouvement chimique excité dans une liqueur sucrée n'a paru capable d'amener la conversion du sucre en alcool et acide carbonique;

Les mouvements produits par la fermentation elle-même ne sont transmis à distance sensible, ni au travers d'un liquide quelconque aqueux, oléagineux ou métallique, ni à travers les

membranes les plus minces et ne passent pas même d'une couche à l'autre de deux liquides superposés.

A l'égard de l'opinion de Berzélius, elle est contredite par ce fait que, dans un grand nombre de cas et sous l'influence de certains sels, la levûre, le sucre et l'eau peuvent rester en présence, sans qu'il y ait fermentation, quoique le sucre ait été interverti d'abord par la levûre, comme à l'ordinaire.

La fermentation simple, celle qui a lieu entre le sucre, la levûre et l'eau, en raison du nombre infini de centres d'action qui la déterminent, constitue un phénomène susceptible d'être régularisé et mesuré, à la manière d'une réaction chimique.

Sa durée est exactement proportionnelle à la quantité de sucre contenue dans le liquide.

Sa marche est plus lente dans l'obscurité.

Elle est plus lente aussi dans le vide.

Pendant la fermentation, il ne se produit pas d'oxydation. Au contraire, le soufre se change en hydrogène sulfuré.

Les gaz neutres ne modifient pas le pouvoir de la levûre.

Les acides, les bases, les sels peuvent exercer une influence accélératrice, retardatrice, troublante ou destructive, mais l'action accélératrice du pouvoir de la levûre est rare.

Les acides très-affaiblis ne le changent pas; mais, à dose élevée, ils le détruisent.

Les alcalis très-affaiblis retardent la fermentation; plus abondants, ils la suppriment.

Les carbonates alcalins ne l'empêchent qu'à dose très-élevée.

Les carbonates terreux ne l'empêchent pas.

Les sels neutres de potasse et ceux de quelques autres bases lui laissent son allure naturelle.

Le silicate de potasse, le borate de soude, le savon, les sulfites, les hyposulfites, le tartrate neutre de potasse, l'acétate de potasse permettent l'analyse physiologique de la levûre et de sa manière d'agir, de même que certains sels neutres ont permis d'effectuer l'analyse physiologique du sang et celle de ses fonctions.

La fermentation alcoolique peut donc être étudiée comme une action chimique quelconque. Les agents ou les forces chimiques ordinaires peuvent, sinon la faire naître, du moins en

modifier les résultats, et je ferai connaître dans une autre partie de ce travail les changements que ces causes perturbatrices introduisent dans la quantité ou la nature des produits de la fermentation alcoolique.

Mais ceux qui attribuent la fermentation alcoolique à l'action d'un organisme représenté par la levûre de bière n'ont jamais contesté que la transformation du sucre en alcool et acide carbonique fût un phénomène chimique. Seulement, ils y voient un phénomène chimique provoqué par les forces de la vie, et non une réaction produite par les forces seules de la physique ou de la chimie. D'ailleurs, on convertirait le sucre en alcool et acide carbonique par une réaction chimique ou par l'action de l'électricité, que la question resterait la même. De ce que M. Béchamp est parvenu, au moyen d'une combustion lente, à convertir l'albumine en acide carbonique et urée, on n'en conclut pas que ce phénomène, lorsqu'il est observé chez les animaux, s'opère sans le concours d'un être organisé et vivant. Il en est de même de la fermentation et de la levûre. Cette opinion, à laquelle je me suis rangé depuis longtemps et que les belles études de M. Pasteur me semblent avoir mise hors de contestation, trouverait, s'il en était besoin, sa confirmation dans l'examen attentif des changements que les cellules de la levûre de bière éprouvent, lorsqu'elles sont soumises à l'action des divers agents dont j'ai fait usage dans mes expériences.

Ces changements ne peuvent guère laisser de doute sur le rôle de la levûre. Lorsque la fermentation est activée par l'intervention du bitartrate de potasse, par exemple, les cellules de la levûre sont nettes, bien circonscrites, remplies d'une matière plastique renfermant des corpuscules brillants très-mobiles; elles émettent des bourgeons nombreux. La fermentation est-elle languissante, ce qui arrive sous l'influence des sels de fer et de manganèse, par exemple, les cellules de levûre paraissent contractées, framboisées, grenues, ridées, sans bourgeons récents. La fermentation est-elle nulle, comme c'est le cas avec le cyanure de potassium ou de fortes doses d'acide ou d'alcali, les parois des cellules sont amincies, leur intérieur est diffus, les points brillants immobiles et aucun bourgeon ne s'est developpé.

En résumant ainsi d'avance une partie de mes études, purement physiologiques, j'ai voulu constater que, si j'ai considéré aujourd'hui la fermentation alcoolique comme un fait chimique susceptible de mesure et de modification par les forces et les agents chimiques, je n'en ai pas moins reconnu, à chaque instant, son étroite dépendance avec la présence, les fonctions, et pour tout dire en un mot, avec la vie des cellules de la levûre.

L'Académie permettra qu'en terminant j'adresse mes remercîments au laboratoire des hautes études physiologiques de l'École normale, où mon confrère et ami M. Pasteur m'a permis d'effectuer mes expériences, et ou j'ai trouvé en la personne de M. Gayon, jeune agrégé de l'Université d'un rare mérite, un concours aussi dévoué qu'intelligent.

Sur la transformation de l'acide tartrique droit en acide racémique ; par M. E. Jungfleisch.

Dans ses belles recherches relatives à la dissymétrie moléculaire, M. Pasteur a établi ce fait d'une importance capitale que l'acide tartrique existe sous quatre modifications faciles à différencier par leur action sur la lumière polarisée : 1° l'acide tartrique droit ; 2° l'acide tartrique gauche ; 3° l'acide racémique, optiquement neutre, résultant de la combinaison à parties égales des deux acides précédents et pouvant être dédoublé en ses générateurs ; 4° enfin l'acide tartrique optiquement inactif, qui se distingue de l'acide racémique en ce qu'il ne peut être dédoublé en acides droit et gauche. Parmi les questions qui se rattachent à ce sujet, la transformation des divers acides tartriques les uns dans les autres n'est pas l'une des moins importantes; aussi M. Pasteur s'est-il appliqué à la résoudre : en chauffant l'acide tartrique droit vers 170° avec de la cinchonicine il a obtenu de l'acide racémique, c'est-à-dire transformé l'acide droit en acide gauche ; de même avec l'acide gauche il a préparé de l'acide racémique et par contre de l'acide droit ; dans les deux cas une petite quantité d'acide inactif prend naissance.

Depuis, M. Dessaignes a vu (1) que par l'ébullition longtemps maintenue, les solutions d'acide tartrique forment « un peu d'acide racémique et une petite quantité d'acide tartrique inactif »; que l'acide tartrique droit chauffé pendant cinq heures en vase clos à 170° donne « une petite quantité » d'acide inactif ; et de plus (2) que l'acide inactif soumis à la distillation vers 200° fournit de l'acide pyruvique et laisse un résidu contenant de l'acide racémique.

La méthode basée sur l'emploi de la cinchonicine est donc celle qui permet de changer l'acide tartrique droit ou gauche en acide racémique avec le moins de difficultés, et cependant, d'après son auteur (3), son application à la préparation de 12 grammes d'acide tartrique gauche « a coûté bien des peines » et « a été fort dispendieuse ».

Les expériences qui font l'objet de la présente note conduisent à un résultat plus favorable ; elles indiquent une méthode simple permettant de transformer rapidement, sans employer une substance rare comme la cinchonicine, l'acide tartrique droit du commerce en acide racémique, et par suite en acide tartrique gauche.

Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique droit vers 170°, il entre en fusion, et se transforme d'abord en acide métatartrique et isotartrique isomères avec lui, puis à une température un peu plus élevée, il se décompose en formant divers composés. Ces réactions ont été étudiées surtout par Gerhardt, Laurent et M. Frémy, mais leurs relations avec les variétés optiques de l'acide tartrique sont encore à peu près inconnues. Biot a montré cependant que le pouvoir rotatoire de l'acide droit chauffé va en diminuant à mesure que sa température augmente, et peut même changer de sens ; mais cette modification n'est que transitoire et, d'après les auteurs cités, l'acide tartrique cristallisé, régénéré après avoir subi ces modifications, est toujours de l'acide droit. — Autrement dit, dans ces expériences, on arrive à décomposer l'acide tartrique avant de modifier d'une manière permanente son pouvoir rotatoire.

---

(1) *Répertoire de chimie pure* (1863), p. 355.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 34 (1865).

(3) Leçons professées devant la Société chimique en 1860, p. 41.

Or le premier acte de la décomposition de l'acide tartrique par la chaleur est une élimination d'eau qui donne naissance à des corps comparables soit à des acides anhydres, soit à des éthers tartriques de l'acide tartrique-alcool. Si donc on soumet l'acide tartrique à l'action de la chaleur en présence de l'eau en vase clos, on peut retarder sa décomposition et atteindre un autre résultat.

On introduit 30 grammes d'acide tartrique avec 3 ou 4 grammes d'eau dans des tubes résistants que l'on scelle à la lampe et que l'on chauffe au bain d'huile à 175° pendant trente heures. Après refroidissement, ces tubes contiennent, en même temps qu'un peu d'une substance noire insoluble, un liquide sirupeux et coloré qui peu à peu laisse déposer en abondance des cristaux aiguillés et finit par se prendre en masse. Lorsqu'on les ouvre avec précaution, ils laissent échapper une assez forte quantité de gaz, et dès que la pression intérieure a suffisamment diminué, le produit se boursoufle et s'échappe en partie. On reprend le tout par l'eau, on porte à l'ébullition pour séparer plus facilement la matière qui surnage, on filtre et l'on évapore la liqueur au bain-marie : par le refroidissement il se forme des cristaux qui, si la concentration n'a pas été poussée trop loin, sont exclusivement composés d'acide racémique, on décante, on essore le produit et on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau. On peut obtenir ainsi, dès la seconde cristallisation, de l'acide racémique pur et blanc.

Les eaux mères qui n'en déposent plus renferment en outre de l'acide tartrique droit non modifié, de l'acide inactif et un peu de produits de décomposition. Il suffit de les concentrer en consistance sirupeuse et de les chauffer de nouveau en vase clos à la même température pour obtenir une nouvelle quantité d'acide racémique.

Dans tous les cas, il est important de maintenir aussi exactement que possible les tubes à 175° ; au-dessus une trop forte proportion d'acide tartrique se détruit et les tubes éclatent ; au-dessous la transformation ne s'effectue que partiellement et très-lentement. Si au contraire on remplit cette condition, on arrive à transformer presque complétement l'acide droit. Toutefois les produits de destruction partielle à laquelle correspond

la production gazeuse indiquée s'accumulant dans les dernières liqueurs, il arrive un moment où les cristallisations se font mal et le résidu doit dès lors être abandonné.

Lorsqu'on opère de même avec de l'acide tartrique non additionné d'eau, il se forme aussi de l'acide racémique, mais en moindre quantité : il est alors accompagné d'acides métatartrique, isotartrique, tartrique anhydre soluble et tartrique anhydre insoluble. Or de l'eau a été mise en liberté dans la formation de ces derniers et cette eau a été maintenue en présence puisqu'on opère en vase clos. On peut donc penser que dans le mélange ainsi produit à 175°, une certaine quantité de l'acide tartrique se trouve précisément dans les conditions de l'expérience précédente et se transforme en acide racémique.

Je reviendrai prochainement sur les produits de décomposition qui se forment dans cette circonstance.

J'ai dit que dans toutes les expériences de l'acide tartrique droit subsistait en quantité notable dans le contenu des tubes. Il sera intéressant de déterminer si sa transformation complète est possible même en présence d'une grande quantité d'acide racémique, ou bien si, à la température de 175°, il s'établit entre les corps en présence un équilibre stable limitant la proportion du corps transformé.

L'acide racémique ainsi obtenu est identique avec l'acide racémique extrait du tartre de vin. J'ai comparé avec soin un grand nombre de leurs propriétés, et je les ai trouvées identiques. Je me bornerai à indiquer le caractère suivant qui est le plus important de tous. L'acide racémique artificiel transformé en tartrate de soude et d'ammoniaque donne deux sortes de cristaux différents : les uns sont hémièdres à droite et identiques au tartrate droit, les autres hémièdres à gauche et identiques au tartrate gauche. En un mot, l'acide artificiel peut être dédoublé en acide droit et en acide gauche.

En suivant la méthode indiquée ci-dessus, j'ai pu me procurer rapidement 200 à 300 grammes d'acide racémique. Cependant, sur l'invitation bienveillante de M. Pasteur, j'ai fait quelques expériences sur de plus grandes quantités de matière.

M. Ch. Girard ayant bien voulu mettre à ma disposition un autoclave en acier forgé, émaillé à l'intérieur et éprouvé à

une très-forte pression, on a introduit dans cet appareil, dont le volume est de 1 litre, 650 grammes d'acide tartrique droit et 100 grammes d'eau, puis on l'a chauffé au bain d'huile. La température doit être ici portée plus haut que lorsqu'on opère dans des tubes chauffés de toutes parts ; le couvercle de l'appareil étant maintenu hors du bain est une cause de refroidissement considérable. En maintenant la température à 180° pendant quarante-huit heures, et en prenant soin de laisser échapper deux ou trois fois par un robinet les gaz qui s'accumulent dans l'appareil et pourraient devenir dangereux, puis en traitant le produit comme nous l'avons dit, on peut avoir en une seule opération plusieurs centaines de grammes d'acide racémique. La production en grand de cet intéressant composé est donc facile à réaliser.

En dehors du résultat pratique, ces faits me paraissent présenter quelque intérêt théorique, mais comme ils soulèvent diverses questions relatives à la modification et même à la production du pouvoir rotatoire soit dans l'acide tartrique, soit dans plusieurs autres composés et qne je poursuis mes recherches, je crois devoir attendre encore avant de les discuter. Je me bornerai actuellement à faire remarquer qu'ils justifient pleinement l'opinion émise par M. Pasteur sur le rôle joué par la cinchonicine dans l'expérience capitale dont nous avons parlé : cet alcaloïde n'intervient pas comme matière optiquement active ; c'est la chaleur qui effectue la modification du pouvoir rotatoire. « En continuant, a dit M. Pasteur (1), de chauffer (le tartrate de cinchonicine), la cinchonicine s'altère, elle perd de l'eau, se colore et se transforme en quinoïdine. L'acide tartrique éprouve de son côté des modifications importantes, et après cinq à six heures d'une température soutenue à 170°, une partie est devenue acide racémique. » Ne suffit-il pas de reproduire ici ces quelques lignes pour qu'il devienne évident que la décomposition de la cinchonicine s'effectuant avec élimination d'eau, doit contribuer à maintenir l'acide tartrique dans les conditions que je viens de montrer favorables à sa transformation? Il y a plus : la formation de l'acide racémique par

(1) *Comptes rendus*, XXXVII, p. 163 (1853).

M. Dessaignes dans la distillation de l'acide inactif réalise jusqu'à un certain point les mêmes conditions, une partie de l'acide se décomposant en donnant de l'eau. Toutefois ce dernier cas présente un intérêt tout spécial, et j'y reviendrai.

Recherches sur les gaz du sang; par MM. MATHIEU et URBAIN.

Le but du travail de MM. Mathieu et Urbain est complexe; il s'agissait de déterminer par l'analyse chimique la quantité de gaz que contient le sang artériel dans les diverses conditions de l'existence, et de remonter aux causes qui entraînaient les changements de composition indiqués par l'analyse du gaz.

Le premier point consistait à extraire et à doser les gaz en dissolution dans le liquide sanguin. On connaît plusieurs procédés pour séparer les gaz du sang, mais l'extraction n'est complète que si l'on fait intervenir l'action combinée du vide et de la chaleur. De plus, pour obtenir des résultats précis, il est indispensable d'opérer rapidement et à l'abri du contact de l'air. L'appareil employé réalise ces desiderata. Il consiste en diverses pièces solidaires les unes des autres, dans lesquelles on fait le vide à l'aide de la machine pneumatique à mercure. Un long tube flexible, relié à l'appareil, va chercher le sang dans le vaisseau même de l'animal en expérience; de là ce sang passe dans un mensurateur, puis dans un ballon chauffé où s'effectue la séparation des gaz, enfin les gaz sont recueillis et analysés.

Il résulte de nombreuses analyses que la proportion de gaz que contient le sang artériel d'un animal est la même lorsque cet animal se retrouve dans les mêmes conditions. Ainsi le sang d'un chien à jeun donne une première fois $22^{cc},37$ d'oxygène et $43^{cc},42$ d'acide carbonique pour 100^{cc} de sang artériel; trois semaines après, l'animal étant guéri de sa blessure et dans les mêmes conditions de jeûne et de température ambiante, il donne $22^{cc},25$ d'oxygène et $46^{cc},75$ d'acide carbonique. A quinze jours ou à trois semaines de distance, il était donc possible de répéter les analyses et d'attribuer un changement dans les résultats à un changement, par exemple, dans la température extérieure.

Mais il est évident que cette manière de procéder est longue et expose à des erreurs, car bien des circonstances peuvent passer inaperçues. Aussi les auteurs ont eu recours à une autre méthode, qui consiste à prendre d'heure en heure du sang au vaisseau de l'animal. Ces petites saignées, par elles-mêmes, entraînent une décroissance dans les chiffres d'oxygène et d'acide carbonique contenus dans le sang artériel ; mais cette décroissance est fort régulière, surtout pour l'oxygène. On peut en tenir compte et apprécier une modification dans la composition du sang, due à l'intervention d'une circonstance donnée. On remarquera qu'en appliquant les deux méthodes avec les chances d'erreur qu'elles comportent, on dispose d'un excellent moyen de contrôle.

Ces notions préliminaires sont un point de départ ; il s'agissait d'en faire l'application. Ici, un nouvel obstacle se présentait : le sang n'a pas la même composition dans les différentes parties de l'arbre artériel. Il contient moins d'oxygène et moins d'acide carbonique dans les petites artères ; il contient ces deux gaz en plus grande proportion dans les gros vaisseaux, tels que la carotide. La différence cependant est très-faible entre les artères du cou et celles de l'origine des membres, en sorte qu'on peut la négliger et comparer sans inconvénient les sangs de ces gros vaisseaux. Mais si le calibre des artères est très-inégal, leur contenu présente des différences beaucoup plus accusées.

Ces changements pouvaient dépendre d'oxydations intravasculaires, l'oxygène disparu étant absorbé par le sang lui-même. Mais, dans cette hypothèse, la quantité d'acide carbonique ne devrait pas diminuer dans les artérioles en même temps que la quantité d'oxygène. Puis, du sang conservé à l'abri du contact de l'air perd son oxygène très-lentement : en une demi-heure 100^{cc} de sang perdent environ 1^{cc},50, en une heure 3^{cc},64, en deux heures 6^{cc},95, en trois heures 8^{cc},80. Les oxydations du sang existent, mais elles sont peu actives ; or il eût fallu qu'elles fussent très-rapides, puisque une circulation complète a lieu en quelques secondes.

Aussi les auteurs ont recherché, dans le mécanisme même de la circulation, la cause des différences qu'ils avaient consta-

tées entre le sang des grosses artères et des artérioles. Un liquide tenant en suspension des particules pesantes, lancé dans un système de tubes ramifiés, déverse ses parties les moins denses dans les canaux les plus petits, où la circulation est plus lente. On en conclut que le sang des grosses artères est plus dense que celui des artérioles ; on le démontre en prenant la densité du sang retiré de vaisseaux de calibres très-inégaux. La diminution de l'oxygène et de l'acide carbonique dans le sang des fines artères se rattache à une diminution dans le nombre des corpuscules sanguins en suspension dans le contenu de ces mêmes petits vaisseaux.

MM. Mathieu et Urbain traitent ensuite de l'influence de la température extérieure et de la pression atmosphérique sur les gaz du sang. Ils observent que la quantité d'oxygène en circulation dans le sang artériel augmente par les températures froides ou par les grandes pressions et réciproquement. L'oxygénation du sang plus prononcée par le froid, moins prononcée par la chaleur, était intéressante à constater, car ce seul fait explique comment les animaux à température constante peuvent brûler davantage en hiver qu'en été et, par suite, conserver le degré de température qui leur est propre. On trouve que le sang artériel est plus oxygéné et que les combustions intimes augmentent, dès que l'air respiré par un animal est refroidi, si l'on mesure les quantités d'oxygène contenu dans les deux sangs, artériel et veineux, et si l'on en fait la différence.

Mais la solution du problème n'est que reculée. Pourquoi le sang artériel apporte-t-il aux tissus plus d'oxygène par le froid, moins d'oxygène par la chaleur ? Un changement dans la fréquence de la respiration pouvait expliquer ce phénomène, car l'artérialisation plus ou moins complète du sang dépend certainement des mouvements respiratoires. Cependant ce que l'on remarque en hiver, chez les animaux à sang chaud, c'est plutôt un ralentissement qu'une accélération du rhythme respiratoire. L'oxygénation plus prononcée du sang pendant la saison froide restait sans explication.

Si l'on compare les organes de la respiration dans la série animale, on voit que ces organes se réduisent, chez les animaux inférieurs, à une simple surface au travers de laquelle s'opère

l'échange entre les gaz du sang et ceux du milieu ambiant. La cage thoracique et le mouvement de soufflet qui l'anime constituent un appareil de perfectionnement nullement indispensable. Dans la question d'hématose qui nous occupe, le système de ventilation des voies aériennes ne pouvait être mis en cause, mais on pouvait invoquer l'endosmose s'exerçant au travers de la membrane qui limite les aréoles pulmonaires.

Les lois de l'endosmose des gaz au travers des membranes humides n'ont été l'objet d'aucun travail spécial. Nos connaissances à ce sujet se bornent à un mot de Graham qui dit : la couche d'eau la plus mince est impénétrable pour un gaz insoluble, facilement traversée au contraire par un gaz soluble. Le phénomène cependant méritait d'être approfondi. En séparant deux gaz par une membrane animale humide, les auteurs ont constaté : 1° que le gaz le plus soluble était celui dont la diffusion se faisait le plus vite ; 2° en faisant varier la température des gaz, indépendamment de la pression, ils ont vu l'endosmose se produire plus rapidement par le froid que par la chaleur ; 3° à égalité de température, la diffusion est d'autant plus rapide que la pression est plus forte ; 4° enfin l'épaisseur de la membrane animale à traverser joue un rôle considérable ; plus cette membrane humide est mince, plus l'échange gazeux est rapide.

En appliquant ces résultats à l'endosmose pulmonaire, on s'explique très-bien pourquoi l'arrivée d'un air plus froid dans les vésicules pulmonaires entraîne une absorption d'oxygène plus marquée et partant des combustions plus actives par le froid que par la chaleur.

Sur le nouveau procédé de fabrication du chlore de MM. Gaskell Deacon et comp., de Widney, Angleterre ; par M. LAMY. (Extrait.)

On sait que le résidu liquide de la préparation du chlore par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse est un grand embarras pour les fabriques et constitue une perte considérable de valeur puisqu'il renferme tout le man-

ganèse uni à la moitié du chlore de l'acide chlorydrique décomposé, plus 8 à 15 p. 0/0 de cet acide non utilisé. Aussi depuis longtemps s'est-on occupé non-seulement de rendre inoffensif ce résidu acide, mais encore et surtout d'en utiliser le manganèse en régénérant le bioxyde. D'abord on a essayé de régénérer le bioxyde à l'aide du chlorure de manganèse perdu dans les résidus, plus tard on a réalisé cette régénération à Glascow en précipitant le manganèse à l'état de carbonate et convertissant ce carbonate en peroxyde sous l'influence de la chaleur. Ces procédés, ainsi que celui de MM. P. Becquet et Hofmann, étaient trop dispendieux pour devenir pratiques ; de nouvelles recherches ont donc été entreprises, et il y a trois ans M. Walter Wedon a obtenu la régénération du bioxyde de manganèse en précipitant le chlorure au moyen de la chaux et en ramenant le protoxyde obtenu à l'état de bioxyde au moyen d'un courant d'air chaud à 55 degrés centigrades et de la chaux en excès. Ce procédé adopté par un certain nombre d'établissements, en Angleterre surtout, où il continue à être employé avec succès par plusieurs fabricants, n'ayant pas cependant réalisé toutes les espérances qu'il avait fait concevoir, MM. Gaskell, Deacon et comp. ont cherché la solution du problème dans leur usine de Widney en substituant le bioxyde de cuivre au bioxyde de manganèse pour la fabrication du chlore. L'avantage de cette substitution, c'est qu'on obtient un courant continu de chlore avec une quantité constante d'oxyde de cuivre qui se régénère pour ainsi dire indéfiniment dans les appareils de production, sans manipulations secondaires ou accessoires. Dans ce procédé, l'oxyde de cuivre fait en quelque sorte la navette entre l'acide chlorhydrique et l'oxygène de l'air pour dégager le chlore, à peu près comme l'acide hypoazotique sert d'intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'air dans la fabrication de l'acide sulfurique. Cette propriété, d'ailleurs, n'appartient pas exclusivement au bioxyde de cuivre ; les oxydes de manganèse, de chrome, de fer, de plomb peuvent, dans les mêmes circonstances, mais à des températures différentes, donner un dégagement continu de chlore.

On savait déjà par les observations de MM. Tennant de Glascow et par celles de M. Peligot et de plusieurs autres chi-

mistes tels que M. Schanks, M. Vogel en Allemagne, M. Gatty en Angleterre, M. Lauran et M. Mollet en France, qu'il était possible d'obtenir du chlore sans l'emploi du bioxyde de manganèse ; mais ce qu'il y a de remarquable et de nouveau dans le procédé de MM. Deacon et comp., c'est la continuité du dégagement du chlore dans des conditions bien déterminées. Voici en quoi consiste ce procédé :

Le gaz chlorhydrique sortant des fours à décomposition du sel est dirigé par aspiration avec une quantité convenable d'air, d'abord dans une première chambre en maçonnerie, remplie de briques placées de champ les unes sur les autres. De cette chambre, appelée régulateur de chaleur, où ils ont pris la température de 400 degrés environ, les gaz se rendent dans une série de colonnes verticales convenablement chauffées par plusieurs foyers et qu'ils traversent successivement dans toute leur longueur. Ces colonnes sont remplies de tuyaux étroits en poterie cuite, semblables aux tuyaux de drainage et placés bout à bout dans le sens vertical. Ces tuyaux ont été préalablement imprégnés de sulfate de cuivre au moyen d'une solution saturée de ce sel en ébullition, et lorsqu'ils ont été chauffés vers 400 degrés ou au-dessus, dans l'appareil même, l'acide sulfurique se trouve éliminé au moins partiellement et ils sont recouverts de bioxyde de cuivre. C'est au contact de ce bioxyde que l'acide chlorhydrique gazeux est décomposé en chlore qui s'échappe avec l'eau produite en même temps et en chlorure cuivreux qui est ensuite régénéré à l'état de bioxyde ou oxyde cuivrique par l'oxygène de l'air. En sortant de la série des colonnes où s'est opérée une première décomposition de l'acide chlorhydrique, le mélange gazeux traverse un second régulateur de chaleur, puis une nouvelle série de colonnes où s'achève la décomposition des 70 centièmes environ de l'acide employé. Pour purifier le chlore mis en liberté dans les colonnes, on lui fait traverser d'abord une citerne en pierre où il se refroidit et dépose la plus grande partie de l'eau et de l'acide chlorhydrique qui l'accompagne, puis une colonne à coke mouillé d'acide chlorhydrique faible pour achever l'absorption de cet acide gazeux sans perte notable de chlore, ensuite une colonne de chlorure de calcium ou mieux une colonne à coke mouillé

d'acide sulfurique pour retenir l'eau. Il reste alors un mélange de chlore et d'azote qui est dirigé dans des chambres contenant de la chaux éteinte répandue sur un grand nombre de tablettes qui multiplient les surfaces absorbantes.

Le mouvement des gaz à travers tout l'appareil est déterminé par une cheminée ou un aspirateur mécanique placé à la suite des chambres de condensation du chlore. Plusieurs objections soulevées par ce procédé sont indiquées par M. Lamy à la suite de sa description. Sa théorie et sa marche ne sont pas encore bien déterminées, mais si à cet égard il laisse encore à désirer, il est juste cependant de reconnaître avec M. Lamy que l'application qui en est faite à Widney est très-sérieuse au point de vue industriel parce que la fabrication organisée à grands frais par MM. Gaskell, Deacon et comp. fournit déjà plusieurs tonnes de chlorure de chaux par semaine et aussi parce qu'une dizaine de fabricants se disposent en ce moment à monter des appareils pour faire l'essai du nouveau procédé.

(*Bulletin de la Société d'encouragement.*)

F. B.

Les nouvelles poudres dans la guerre et l'industrie. Le fulmi-coton, la nitroglycérine et la dynamite; par M. Abel, membre de la Société royale de Londres (1). (Extrait.)

Il résulte des nombreux essais faits pour substituer d'autres substances à la poudre, que toutes font explosion plus rapidement et ont, par conséquent, une action plus violente et plus destructive que la poudre. Le *fulmi-coton* a été à plusieurs reprises, étudié avec soin, au point de vue de son emploi pour les petites armes à feu. Les premières tentatives donnèrent des résultats désastreux et les succès annoncés par von Lenk ne furent pas confirmés par l'expérience.

Pour diminuer la rapidité et augmenter l'uniformité d'action du fulmi-coton avec les petites armes à feu, plusieurs méthodes ont été étudiées depuis, en Angleterre. Ainsi en mêlant d'une

(1) *Revue scientifique.*

manière uniforme au fulmi-coton, soit du coton ordinaire, soit des variétés moins explosives de la même substance, on a obtenu de bonnes cartouches de chasse. Ces cartouches, quoique inférieures sous le rapport de l'uniformité d'action, ont sur la poudre l'avantage de ne pas donner de fumée et de ne pas salir l'arme. Mais la seule méthode qui ait donné jusqu'ici des espérances fondées de succès pour les armes de précision, consiste à convertir, par une pression modérée, la pulpe de fulmi-coton en masses très-uniformes et à retarder la rapidité et la violence d'explosion par une substance complétement inerte, comme la paraffine et la stéarine, dont on les imprégne. On a fait aussi avec succès des essais répétés sur une sorte de poudre inventée par M. Poushen et dans laquelle le fulmi-coton était incorporé à une certaine quantité de sucre et de salpêtre. Une préparation analogue, connue sous le nom de poudre de Schlutze, faite avec la sciure de bois, a aussi acquis une certaine réputation, quoiqu'elle ne puisse pas rivaliser, pour l'uniformité d'action, avec la poudre fabriquée avec soin.

Les tentatives faites pour se servir du fulmi-coton dans les obus ont eu pour résultat des explosions prématurées, plus ou moins désastreuses pour les pièces avec lesquelles on tirait, par suite du choc que subit l'obus lors de la décharge du canon. Lorsqu'on veut comparer la facilité relative avec laquelle différentes compositions et différents mélanges font explosion par l'effet d'un coup ou d'un choc, on obtient des résultats satisfaisants en les soumettant dans des conditions identiques, au choc d'un poids tombant d'une hauteur déterminée; les expériences faites par cette méthode ont fourni des données fort utiles.

De toutes les préparations explosives plus violentes que la poudre, qui ont été soumises à des expériences comparatives, c'est un mélange de picrate d'ammoniaque et de salpêtre qui résiste le mieux au choc, bien différent des mélanges si violemment explosifs de picrate de potasse, sur lesquels on a fait des expériences en France. Quelques picrates, comme ceux de potasse et de baryte, donnent avec le salpêtre et le chlorate de potasse des poudres qui détonent avec violence. Les mélanges de picrate d'ammoniaque avec ces sels, bien que moins puis-

sants, le sont beaucoup plus que la poudre ordinaire, et des essais faits sur une grande échelle ont démontré que le mélange avec le salpêtre, qui a reçu le nom de *poudre picrique*, peut se fabriquer et s'employer avec autant de sûreté que la poudre, et qu'il est aussi inaltérable; cette préparation paraît remplir les conditions d'une excellente poudre d'obus, au double point de vue de la sécurité et de la puissance.

Des améliorations importantes ont été apportées dans les procédés de fabrication et de purification du fulmi-coton par le baron von Lenk, en Autriche, qui lui a donné la forme d'une corde compacte, perforée au centre et se coupant en longueurs convenables, suivant les charges nécessaires pour les mines. Cette forme est bien préférable à celle d'ouate, sous laquelle on l'avait employé jusqu'alors. Une nombreuse série d'expériences faites en Autriche sur le fulmi-coton en corde, semble établir d'une manière probante sa supériorité sur la poudre ordinaire, à volume égal, comme substance brisante, lorsqu'on l'emploie dans le roc dur ou qu'on le renferme dans des enveloppes solides.

C'est en 1863 que M. Nobel fit ses premières expériences sur la *nitroglycérine* et qu'il constata que cette substance occupait le premier rang, au point de vue de la puissance, parmi les substances explosives employées dans la pratique. Bientôt après l'emploi de ce liquide remarquable fut généralisé et sa valeur comme agent d'explosion fut reconnue dans tous les pays, malgré les accidents terribles dus à ce corps. Son état liquide, tout en offrant de grands avantages dans certains cas particuliers, était cependant un inconvénient grave au point de vue de la sûreté de son transport, de son emmagasinage et de son emploi; si les récipients avaient la moindre fuite, la nitroglycérine coulait et il suffisait d'un frottement ou d'un choc pour déterminer une explosion.

Après divers essais, M. Nobel imagina, en 1867, une forme commode et peu dangereuse, en mélangeant la nitroglycérine avec des corps solides et il donna à ces préparations le nom de *dynamite*. Celle de ces préparations qu'il livra la première au public et qui l'emporte sur toutes les autres, se compose de 75 parties de nitroglycérine absorbées par 25 parties d'une terre poreuse et siliceuse, provenant d'infusoires, qui se trouve en

grande abondance en Allemagne. Ce mélange est converti par la pression en petits rouleaux cylindriques, qui forment des cartouches enveloppées de papier parchemin. La nitroglycérine ne s'en sépare pas; cependant l'immersion dans l'eau amène au bout de quelque temps la séparation de ce produit.

La dynamite de Nobel, bien qu'évidemment inférieure en puissance explosive à la nitroglycérine pure, à poids égal, est cependant un des agents d'explosion les plus violents qui soient maintenant en usage. Elle semble devoir être mise sur la même ligne que le fulmi-coton comprimé; la puissance de ces agents est environ six fois celle de la poudre de mine.

Au point de vue de l'économie de temps et de travail, les avantages que présentent ces substances explosives violentes sont très-considérables pour le creusement des tunnels dans le roc dur, dans les opérations sous-marines, pour briser les grandes masses, pour détruire les ouvrages militaires, etc. Ce qui rend précieuses ces préparations, c'est le poids et le volume relativement peu considérables, la facilité et la vitesse avec laquelle on fait agir ces substances explosives, par voie de détonation.

La dynamite et les autres préparations de nitroglycérine présentent deux inconvénients. Le premier c'est que ce liquide est un poison énergique. qui pénètre facilement dans l'organisme et donne lien à de violents maux de tête. Avec la dynamite cet inconvénient est moindre. Le second inconvénient provient de la facilité avec laquelle la nitroglycérine se congèle surtout lorsqu'elle est mélangée avec des substances solides. Elle est alors bien moins susceptible de faire explosion par l'effet d'un choc.

Les préparations plastiques de nitroglycérine ont quelques avantages sur le fulmi-coton comprimé; elles s'étendent et remplissent toutes les irrégularités des trous dans lesquels on les introduit; aussi les accidents pendant le bourrage sont beaucoup plus rares. En revanche le fulmi-coton n'a aucune propriété délétère et le froid n'a aucune influence sur sa facilité d'explosion par détonation. Quand il faut le transporter, le fulmi-coton comprimé est bien moins dangereux que les préparations de nitroglycérine.

Bien que le fulmi-coton et les mélanges de nitroglycérine

présentent de très-grands avantages sur la poudre ordinaire, dans tous les cas où il faut une action brusque et violente, il y a des circonstances où ces corps ne doivent pas être préférés à la poudre. Ainsi dans le roc tendre, dans les mines de terre et dans quelques opérations où l'on veut *déplacer* de grandes masses de terre, l'action graduelle de la poudre est préférable.

En ce qui concerne la fabrication de ces matières explosives, M. Abel fait remarquer :

1° Que la fabrication du fulmi-coton ne présente aucun risque d'explosion jusqu'à la dernière opération c'est-à-dire le séchage;

2° Que dans la fabrication de la poudre, il y a danger d'explosion à toutes les phases du travail;

3° Que pour la nitroglycérine on n'a pu jusqu'ici empêcher des accidents graves.

Quand on veut emmagasiner de grandes quantités de fulmi-coton avec une entière sûreté on ne doit pas lui enlever l'humidité qu'il a au sortir de la presse. On peut ainsi le laisser en magasin pendant très-longtemps sans le moindre inconvénient.

La question de stabilité est une considération importante dans le choix d'un mélange explosif. Les mélanges de salpêtre ou de chlorate de potasse avec des substances oxydables stables sont aussi inaltérables que la poudre pourvu qu'ils n'absorbent pas d'humidité. Ils perdent autrement leur pouvoir explosif. Dans quelques cas cependant l'humidité absorbée peut devenir la source de dangers inévitables, et causer l'inflammation spontanée de la masse. Lorsqu'on fait entrer dans ces mélanges des substances organiques dont la stabilité est incertaine il peut en résulter une explosion.

La nitroglycérine et le fulmi-coton sont sujets à une altération chimique très-lente, lorsqu'on les expose fréquemment à la lumière solaire; ils subissent aussi une décomposition plus ou moins rapide s'ils sont exposés à des températures notablement plus élevées que celles des climats les plus chauds dans les conditions naturelles. Dans les conditions normales de conservation ces deux substances ont une grande stabilité.

Des expériences considérables faites pendant ces trois dernières années, ont établi que la nitroglycérine est une substance bien plus sûre qu'on ne l'avait cru jusqu'ici, et que si on la

purifie avec la plus scrupuleuse attention, si, en même temps on surveille l'emmagasinage, les risques d'accidents diminuent assez pour qu'on puisse permettre la fabrication et l'emploi sur une grande échelle des préparations de nitroglycérine, sans autres restrictions que celles qu'on impose pour les autres substances explosives.

M. Abel a discuté avec sa grande expérience les causes auxquelles il faut attribuer l'incertitude de stabilité que présentait autrefois le fulmi-coton. Les expériences faites en Autriche et en Angleterre ont donné les résultats les plus satisfaisants. Des quantités considérables de fulmi-coton, sous des formes très-variées, ont été emmagasinées à Woolwich pendant plusieurs années et l'examen qu'on en a fait à dés époques différentes n'a donné aucune raison de douter de la stabilité de ce produit, dans toutes les conditions que peut présenter l'emmagasinage. L'expérience est encore plus favorable au fulmi-coton réduit en pulpe d'après le nouveau système, lequel assure encore mieux la purification uniforme de la substance. Le fulmi-coton comprimé n'a pas seulement été emmagasiné en grandes quantités dans différentes parties de la Grande-Bretagne, il a également été exporté sans danger, en quantités considérables, en Australie, aux Indes, aux Antilles, dans l'Amérique du Sud et dans d'autres pays éloignés et il a été employé dans des circonstances défavorables aux substances d'une stabilité douteuse. P.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur un appareil propre à soumettre les gaz et les vapeurs à l'effluve électrique ; par M. Arnould Thenard.

Après la note que j'ai publiée il y a deux mois, sur la décomposition de l'acide carbonique par l'effluve électrique, le programme du travail à suivre paraissait indiqué : il fallait soumettre au même agent toute une série de gaz et de vapeurs et déterminer leurs modifications.

J'entrai donc dans cette voie, mais bientôt je fus trahi dans mes espérances, faute d'un outil convenable.

J'ai dit que c'était l'appareil de Houzeau, légèrement modifié, qui m'avait servi dans ma première expérience ; dans les suivantes, ce fut encore sur son principe que je m'appuyai, cherchant seulement à donner plus de puissance à l'instrument par un plus grand développement de la surface métallique, une disposition plus convenable du tube et un meilleur contact du gaz avec les surfaces électrisées.

Ce fut l'oxygène qui me servit à mesurer cette puissance ; en effet, plus il était ozoné, plus l'appareil était puissant ; cette puissance fut parfois considérable, et, à l'occasion, dépassa de beaucoup ce que le tube de Houzeau m'a jamais fourni de mieux. Mais bientôt je reconnus que les métaux, depuis le plomb jusqu'au platine, s'altèrent rapidement et d'autant plus vite qu'on leur demande davantage en abondance et en richesse, si bien qu'au bout de quelques heures ils arrivent à ne rien donner du tout.

Après ces mécomptes, il m'était donc absolument commandé de renoncer à tout appareil où les métaux électriseurs sont en contact avec les substances à traiter.

Je revins alors au principe de Baines et de Babaud, et, en le combinant avec celui de Houzeau, en y ajoutant aussi de mon cru, j'arrivai à construire l'appareil suivant :

Que l'on s'imagine trois tubes d'inégale longueur et rentrés les uns dans les autres. Le tube central, le plus long des trois, est recourbé comme il convient et rempli de mercure ; le tube extérieur, le plus court de tous, et faisant manchon sur le second, forme avec lui un espace annulaire également rempli de mercure : tels sont les deux anodes qui reçoivent l'électricité d'une bobine calculée en puissance et en éléments d'après la longueur et le diamètre de l'instrument.

Le gaz passe dans l'espace annulaire intermédiaire et très-restreint laissé entre le premier et le second tube, dont le verre est aussi mince que possible. Tous ces tubes, étant d'ailleurs soudés les uns sur les autres, sont mis en relation avec l'extérieur par des T convenablement disposés, afin d'établir les communications électriques et le mouvement des gaz ; ceux-ci

alors n'ayant plus de contact qu'avec le verre, le métal, c'est-à-dire le mercure, est mis à l'abri de leur influence, ainsi que de celle de l'air, presque aussi nuisible. Un gazomètre à pression constante et un robinet gradué complètent le système.

A priori, j'avais tout lieu d'espérer que cet appareil, qui sous le rapport de la puissance vaut ce que j'avais fait de mieux jusque-là, serait d'une durée indéfinie. Mais j'avais compté sans l'arrachement électrique, qui, en dépolissant le verre, le réduisant à la surface en une fine poussière, engendre des pointes nombreuses qui transforment l'effluve en étincelles, c'est-à-dire lui donnent une forme qui, non-seulement ne produit pas les effets de l'effluve, mais même les détruit à l'occasion. Heureusement cette poussière de verre est soluble dans les liqueurs acides; par conséquent, en substituant celles-ci au mercure, sur les quatre surfaces en action, il n'y en a plus que deux qui aient à en souffrir; de plus, en mouillant le verre, ces mêmes liqueurs lui rendent une sorte de poli qui remplace le poli réel, ce que ne fait pas le mercure, parce qu'il ne mouille pas. En sorte que, par cette substitution, le mal diminue de moitié pour le moins.

Telle est l'observation qui m'a conduit à remplacer le mercure par le chlorhydrate de chlorure d'antimoine, signalé par M. Ed. Becquerel comme un des meilleurs conducteurs de ce genre.

Du reste, voici les résultats constatés pour un même débit de 300 centimètres cubes, une température ambiante limitée entre 23 et 28 degrés, une bobine, modèle de 500 francs, armée de quatre éléments d'une grandeur double de ceux employés dans les théâtres et chargés avec de l'acide nitrique ramené à 27 degrés et tombant à 21 en six heures de marche.

1° Dans la série des tubes où les métaux sont en contact avec le gaz, le meilleur de tous mes tubes a donné en quarante minutes 9 milligrammes d'oxygène ozoné; mais le lendemain il était tout à fait hors de service : c'est qu'en effet à l'arrachement électrique s'était jointe l'oxydation. On avait d'ailleurs pour ce titrage, comme pour ceux qui ont suivi, dosé l'oxygène ozoné par une méthode due à mon père, et qui est moins généreuse que celle de M. Houzeau.

2° Un tube au mercure, tel que nous venons de le décrire, rend, quand il est neuf, 8mg,5 en quinze minutes; ainsi plus d'abondance pour un peu moins de richesse; mais, après quarante heures de travail, il ne donne plus que 5 milligrammes dans le même temps.

3° Lavé alors aux acides, puis à l'eau, séché et rechargé de mercure, il reprend pendant quelques instants les sept huitièmes de sa force première pour retomber en six heures de travail aussi bas qu'avant.

4° Mais, repris une troisième fois et chargé au chlorure d'antimoine, il revient encore à cette même puissance pour ne redescendre que comme un tube neuf déjà parvenu à ce degré d'usure, c'est-à-dire très-lentement.

5° Un tube neuf au chlorure d'antimoine donne, en douze minutes, 9mg,2 au début, c'est-à-dire plus que le meilleur tube métallique; et, après cinquante heures de travail, il se maintient encore à 8mg,5; cependant il est déjà nettement opalin et étincelant en quelques points.

6° Maintenant si à l'oxygène on substitue l'acide carbonique, les choses changent aussi. Ainsi, avec les tubes où le gaz et le métal sont en contact, la dissociation de l'acide carbonique dépasse difficilement 10 pour 100 du volume total, mais leur durée semble indéfinie, pourvu que l'on évite de leur demander de l'ozone; tandis qu'avec les tubes de l'autre genre, sans que leur durée soit augmentée, la dissociation s'élève facilement, pour un débit de 300 centimètres cubes, à 11 pour 100 en seize minutes; 19 pour 100 en cinquante-six minutes; 23 pour 100 en deux heures seize minutes; 26,5 pour 100 en cinq heures trente-sept minutes.

7° Mais ce qui différencie bien l'effluve de l'étincelle, c'est que, si l'on soumet cette série de mélanges à l'action de celle-ci, ils reviennent tous avec le temps en arrière, pour se régler invariablement au chiffre de 7,5 pour 100, c'est-à-dire au chiffre de de Saussure.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'ozone;
par M. P. THENARD.

Les nombreuses analyses d'ozone qu'ont exigées les derniers travaux de mon fils m'ont obligé de rechercher un procédé plus simple et plus rapide que celui par l'iodure de potassium dû à M. Houzeau.

Ce procédé repose sur l'action oxydante qu'exerce l'ozone sur l'acide arsénieux, et se réduit en somme à ceci :

Dans le flacon d'oxygène ozoné que l'on veut doser, on verse d'abord un petit excès d'une dissolution titrée d'acidc arsénieux, puis on agite pour opérer la réaction, et on la complète avec une solution également titrée d'hypermanganate de potasse. Sous le rapport des principes, cette méthode n'a évidemment rien de nouveau ; mais, appliquée au dosage de l'ozone, elle est commode et, de plus, correcte, comme je vais essayer de le démontrer.

Jusqu'ici le dosage de l'ozone a éveillé dans l'esprit de beaucoup de savants toutes sortes de susceptibilités, causées par les réactions secondaires qui peuvent se produire et entacher d'erreurs plus ou moins graves le résultat final. Quelles sont ces réactions et quelle est leur influence sur le nouveau mode d'analyse? En poussant les choses au pis, elles se réduisent à trois. On ne peut, en effet, soupçonner dans l'ozone que de l'acide nitrique d'abord, peut-être de l'acide nitreux, surtout de l'eau oxygénée. J'ai donc examiné leur influence sur le nouveau mode de dosage et remarqué les faits suivants :

1° Quand, dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, on ajoute son volume d'acide nitrique au cinquantième, le titrage par l'hypermanganate n'est en rien altéré ; j'ai même le sentiment qu'on pourrait singulièrement forcer la dose.

2° Quand dans un flacon, contenant préalablement 12 centimètres cubes de la même liqueur arsénieuse, on introduit, à l'aide d'une ampoule, que par l'agitation on brise ultérieurement, 5 centimètres cubes de deutoxyde d'azote, outre l'acide

nitrique il reste encore de l'acide nitreux en dissolution dans l'acide arsénieux; or, celui-ci agit comme l'acide arsénieux, c'est-à-dire qu'il s'oxyde aux dépens de l'hypermanganate, ce qui rabaisse le titre de l'ozone dans la proportion des équivalents.

3° Mais c'est l'eau oxygénée qui produit un phénomène vraiment inattendu. Loin d'oxyder l'acide arsénieux et de venir en aide à l'hypermanganate, elle continue à le décolorer, comme l'avait trouvé Brodie, et à l'instar de l'acide nitreux, elle rabaisse le titre de l'ozone.

Maintenant, y a-t-il ou non de l'eau oxygénée dans l'ozone? Nous ne voulons pas dire qu'il ne peut pas y en avoir, ni qu'en certaines circonstances, qui restent à déterminer, il ne peut s'en former; mais ce dont nous sommes sûr, c'est que dans les conditions où nous nous sommes maintenu, nous n'en avons pas trouvé assez pour décolorer une goutte d'hypermanganate diluée dans 10 centimètres cubes d'eau.

Après toutes ces épreuves, nous avions donc bien des raisons de croire en notre procédé, quand il nous est venu un nouveau scrupule. Mon fils et moi nous avons en effet remarqué que certains corps, tels que les iodures et le sulfate d'indigo, après avoir éteint l'action de l'ozone à ce point que le papier Houzeau n'en décèle plus la moindre trace, continuent à s'altérer comme s'il en existait encore, et provisoirement nous avons attribué une action continuatrice à l'oxygène ambiant. Or, un fait de ce genre ne pouvait-il pas se produire avec l'acide arsénieux, et, par conséquent, apporter un trouble sérieux dans le dosage?

Pour résoudre la question, je pris dix flacons de même modèle et bien jaugés (volume moyen 359 centimètres cubes) successivement, sans rien changer à l'appareil électrique, et dans des temps égaux (minimum 9′ 22″, maximum 10′ 15‴) je les remplis d'oxygène ozoné, titrant chaque flacon de numéro impair au moment où il venait d'être rempli, et me contentant d'introduire la liqueur arsénieuse dans les autres, pour ne les titrer que quinze heures après. Or, de part et d'autre les résultats étant restés identiques, nos scrupules de ce côté se sont encore évanouis.

En résumé, sur les quatre causes que l'on peut soupçonner

comme devant apporter un trouble dans le dosage de l'ozone, deux sont tout à fait inefficaces, ce sont l'acide nitrique et l'action continuatrice.

Quant à l'acide nitreux, bien peu probable dans un tel milieu, et à l'eau oxygénée qui tout au plus s'y rencontre exceptionnellement, ils ne peuvent qu'abaisser le titre.

En conséquence, si dans des occasions d'ailleurs rares, la méthode que nous présentons a un défaut, c'est de doser *a minima* et non *a maxima*, ce qui est le point important.

Dans ce qui précède, le fait le plus saillant est l'absence d'action de l'eau oxygénée sur l'acide arsénieux.

Quant à la décoloration de l'hypermanganate par l'eau oxygénée, Brodie l'avait déjà observée, et il avait reconnu que dans cette action l'oxygène disponible des deux réactifs devient libre et se dégage avec violence.

Or, j'ai repris l'expérience de Brodie : seulement j'ai opéré dans un mélange réfrigérant, au sein de liquides acides, alors les choses se sont modifiées en un point important; l'hypermanganate a continué à se décolorer; mais, contrairement à ce qui se passe à la température ordinaire, l'oxygène reste combiné tant que le liquide est maintenu à une basse température : quand au contraire il revient à la température ambiante, il se dégage au moins en partie.

« *Formule du procédé.* — Dans le flacon jaugé où l'oxygène vient d'être recueilli, on introduit aussitôt, avec toutes les précautions pour éviter les pertes et suivant la richesse présumée, 10, 12, 15 centimètres cubes d'une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux, préparée suivant la formule de Gay-Lussac, à cela près qu'elle contient une dose d'acide arsénieux, exigeant 1 milligramme d'oxygène par centimètre cube, pour se transformer en acide arsénique.

« Cela fait, on agite fortement le flacon à trois ou quatre reprises, avec des repos, pendant cinq à dix minutes, puis on y ajoute 30 centimètres cubes environ d'une dissolution sulfurique au centième, et l'on commence le titrage.

« La liqueur manganique est d'abord versée à la dose de quatre gouttes, puis de cinq, puis de six, sans jamais dépasser ce nombre, ni faire de nouvelle addition d'hypermanganate avant que l'acide arsénieux ne soit devenu parfaitement *incolore* et *limpide*. Enfin, quand on est près de toucher au terme, on diminue de plus en plus le nombre des gouttes versées à la fois, parce que la liqueur a de plus en plus de peine à s'éclaircir, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que, par une seule goutte on arrive à la teinte sensible.



« Il n'est pas besoin de dire ici comment on calcule le résultat, mais il n'est pas indifférent d'ajouter que la liqueur manganique est riche à 2 milligrammes d'oxygène disponible par centimètre cube. Cependant nous ne verrions aucun inconvénient à la dédoubler et à la ramener ainsi au même titre que la liqueur arsénieuse. »

Sur un troisième propylène bichloré; par MM. C. FRIEDEL et R. D. SILVA.

Dans nos précédentes communications, nous avons fait connaître deux corps ayant une composition exprimée par la formule $C^3H^4Cl^2$, et qui s'obtiennent simultanément dans diverses réactions. Ils se produisent dans l'action de l'eau, ou de la potasse alcoolique ou sèche sur le methylchloracétol chloré, soit dans l'action du chlore sur le propylène chloré. Ces deux composés isomériques bouillent, l'un à 75 degrés, et l'autre à 94 degrés. D'après leurs modes de formation, on doit leur assigner les formules de constitution $CH^3CClCHCl$ et $CH^2ClCClCH^2$.

Nous nous sommes proposé de comparer ces deux chlorures avec celui que M. Reboul a décrit, il y a plusieurs années, sous le nom de glycide dichlorhydrique. Ayant fait réagir la potasse sur la trichlorhydrine, en suivant exactement les indications de M. Reboul, ou encore en employant la potasse alcoolique, nous avons isolé un produit ayant la composition du glycide dichlorhydrique, mais présentant un point d'ébullition différent. Après plusieurs distillations, la majeure partie du liquide bouillait vers 94 degrés, quelques gouttes seulement vers la température indiquée pour le glycide dichlorhydrique (100-105 degrés). Nous n'avons pas eu la pensée qu'un expérimentateur aussi habile et aussi consciencieux que M. Reboul eût pu se tromper sur le point d'ébullition du produit qu'il avait obtenu. Il nous a semblé plus probable que, dans ce cas encore, comme plusieurs fois déjà dans le cours de ces recherches, nous avions affaire à la production simultanée, dans la même réaction, de deux composés isomériques. Ce qui nous a confirmé dans cette supposition, c'est que la petite quantité de liquide recueillie entre 100 et 105 degrés présentait exactement la

même composition que le produit bouillant vers 94 degrés. De plus, ce dernier se combine avec le brome pour former un bromure bouillant à 205 degrés, et le liquide bouillant entre 100 et 105 degrés, fournissait un bromure bouillant notablement plus haut. Il était probable que, dans les conditions où avait opéré M. Reboul, c'était le dernier produit qui s'était formé le plus abondamment, mais aussi que ce ne devait pas être le seul formé. Dans notre mode d'opérer, au contraire, c'était le produit bouillant à 94 degrés, identique avec celui prenant naissance par l'action du chlore à l'ombre sur le propylène chloré, qui dominait, et de beaucoup.

Par une heureuse rencontre, nous avons pu isoler en quantité notable un propylène bichloré qui nous semble devoir être à l'état de pureté, celui même dont nous venons de parler, et qui se forme en proportions variables dans l'action de la potasse sur la trichlorhydrine. Ayant cherché à préparer une grande quantité de trichlorhydrine par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la dichlorhydrine de la glycérine, nous avons obtenu un mauvais rendement du produit principal; mais en étudiant attentivement une assez forte proportion de produits bouillant à une température inférieure, qui avaient pris naissance, nous avons reconnu qu'ils étaient formés en grande partie d'un liquide distillant, après plusieurs fractionnements, entre 105 et 107 degrés, et présentant la composition du propylène bichloré. Ce corps présentait une odeur extrêmement irritante, due sans doute à la présence d'une petite quantité d'acroléine. Il réduisait en effet l'azotate d'argent ammoniacal. Son odeur a d'ailleurs complétement changé par un traitement au bichromate de potasse et à l'acide sulfurique étendu; elle est devenue assez semblable à celle des autres propylènes bichlorés. Ainsi purifié, il a une densité de 1,250 à zéro et de 1,218 à 25 degrés. Les densités correspondantes du produit bouillant à 94 degrés sont 1,236 à zéro et 1,204 à 25 degrés.

Le produit fixe le brome, à la lumière diffuse un peu vive, mais moins avidement que le chlorure bouillant à 94 degrés, et donne un bromure qui bout entre 220 et 225 degrés. C'est à peu près le point d'ébullition indiqué par M. Reboul. La densité du bromure est de 2,190 à zéro, et de 2,147 à 25 degrés.

Le bromure bouillant à 205 degrés a une densité de 2,161 à zéro et de 2,112 à 25 degrés.

Le propylène bichloré bouillant à 106 degrés se distingue aussi de celui qui passe à 94 degrés par l'action de l'acide chlorhydrique saturé à 6 degrés. Le dernier se fixe facilement à 100-105 degrés sur le propylène bichloré (94 degrés), et donne un bichlorure bouillant à 125 degrés, et identique avec le méthylchloracétol chloré. Le nouveau chlorure a noirci en présence du même réactif, mais ne s'y est combiné ni à 100 ni à 150 degrés.

Comme le propylène chloré bouillant à 94 degrés, celui bouillant à 106 degrés fournit, par l'action ménagée de la potasse alcoolique à 100 degrés, un éther chloré $C^3H^4ClOC^2H^5$. Ce dernier bout entre 120 et 125 degrés. Il se forme en même temps une petite quantité d'éther propargylique, dont la présence est facile à reconnaître par l'action de l'azotate d'argent ammoniacal.

Cet éther chloré est isomérique avec celui fourni par l'action de la potasse alcoolique sur le propylène bichloré bouillant à 94 degrés. Ce dernier bout vers 110 degrés. Sa densité est de 1,011 à zéro et de 0,995 à 21°,5. Celle du nouvel éther est à zéro de 1,021 et de 0,994 à 25 degrés. On voit que tous ces produits ont un point d'ébullition plus élevé et une densité plus forte que ceux de la série du propylène chloré bouillant à 94 degrés.

Le nouvel éther paraît être identique avec celui que M. L. Henry a obtenu en fixant deux atomes de chlore sur l'oxyde d'éthyle-allyle, et en traitant le produit par la potasse alcoolique. Il fixe deux atomes de brome avec une assez grande avidité. Le produit obtenu diffère notablement de celui que fournit l'éther chloré bouillant à 110 degrés. Il distille vers 220 degrés, mais non sans une forte décomposition qui se renouvelle quand on redistille le produit. Le liquide brunit et il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique Dans le liquide distillé, il se dépose de petites lamelles cristallines, que l'on peut séparer par filtration, et qui alors présentent un aspect fortement nacré, mais sont tellement altérables qu'elles disparaissent bientôt du filtre séché. Nous n'en avons pas eu assez à

notre disposition pour pouvoir déterminer dès maintenant leur nature.

Comment le nouveau propylène bichloré a-t-il pris naissance? Nous avons supposé que c'était par la déshydratation de la dichlorhydrine par l'acide phosphorique formé dans la réaction d'une partie de la dichlorhydrine sur l'oxychlorure de phosphore

$$C^3H^4Cl^2 = C^3H^5Cl^2OH - H^2O.$$

Sur les aldéhydes condensées avec élimination d'eau ou aldanes ; par M. J. Riban.

On sait que les aldéhydes, sous l'influence de certains agents, et notamment de l'acide chlorhydrique, peuvent se condenser avec élimination d'eau. M. Kekulé a fait connaître le premier terme de ces condensations, auquel il a donné le nom d'*aldéhyde crotonique*. M. Borodine et moi-même avons, chacun de notre côté, signalé la formation d'un produit analogue, obtenu par l'action de la chaleur seule sur l'aldéhyde valérique ; dans ces conditions, deux molécules de valéraldéhyde se soudent, avec élimination de H^2O, pour donner naissance au produit condensé $C^{10}H^{18}O$. M. Wurtz a décrit tout récemment, sous le nom d'*anhydride de l'aldol*, un corps représentant quatre molécules d'aldéhyde moins H^2O.

J'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie un nouveau mode de formation de ces composés, et de l'entretenir de deux termes nouveaux de condensation.

Les aldéhydes peuvent se condenser avec élimination d'eau, ainsi qu'il résulte de nos propres expériences et de celles des auteurs précités. J'ai pensé que les métaux susceptibles de décomposer l'eau solliciteraient la formation de ce corps en donnant naissance à des produits condensés. C'est ce que l'expérience a vérifié ; j'ai successivement employé le sodium et le zinc métallique.

Aldéhyde acétique. — Le sodium réagit sur cette aldéhyde en solution éthérée et refroidie, avec dégagement d'hydrogène. Après élimination du métal entré en dissolution par un cou

rant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à faible réaction acide, on neutralise par du carbonate de soude desséché, on sépare le chlorure de sodium formé et l'on chasse l'éther au bain-marie : il reste un liquide sirupeux, incolore, que l'on distille dans le vide. Cette distillation fournit de l'alcool $C^4H^8O^2$, corps récemment découvert par M. Wurtz, et une substance qui paraît être l'anhydride de l'aldol ; il reste au delà de 180 degrés, dans le vide, des produits visqueux presque incolores. La transformation de l'aldéhyde en produits de condensation est très-rapide, elle est généralement terminée en une demi-heure.

Aldéhyde valérique. — L'aldéhyde valérique, traitée par l'amalgame de sodium ou le sodium en nature, donne naissance au composé $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 190 degrés et représentant deux molécules d'aldéhyde moins H^2O : c'est le corps que nous avons déjà signalé.

L'action du sodium étant très-énergique, nous avons eu recours au zinc, en descendant l'échelle classique des métaux. Après nous être assuré que ce métal, en copeaux, décompose l'eau à 100 degrés, en vase clos, avec assez d'énergie pour donner des résultats pratiques, nous l'avons fait réagir sur les aldéhydes acétique, valérique, benzoïque et sur l'acétone.

Aldéhyde acétique. — On chauffe ce corps, à 100-104 degrés, avec du zinc en copeaux, dans des tubes scellés très-résistants, que l'on ouvre toutes les trois ou quatre heures pour donner issue au gaz hydrogène produit en abondance par la décomposition de l'eau ; on arrête la chauffe, quand le dégagement de gaz commence à diminuer. On trouve alors le zinc complétement transformé en hydrate d'oxyde, et l'aldéhyde en un liquide épais incolore, mélange de plusieurs produits condensés. On sépare ces corps par distillation, dans un vide à 2 centimètres. Il passe d'abord de l'aldéhyde crotonique, un peu d'alcool, puis de 140-160 degrés un nouveau produit de condensation. Au delà de 180 degrés, il reste un résidu épais, transparent, qui se décompose à la distillation et qui contient beaucoup d'oxyde de zinc combiné.

Le produit bouillant de 140-160 degrés passe de 140-150 degrés par une nouvelle distillation dans le vide, bout vers

220 degrés sous la pression normale et correspond à la formule $C^6H^{10}O^2$:
Il représente 3 molécules d'aldéhyde moins H^2O.

$$\underbrace{3C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde.}} - H^2O = C^6H^{10}O^2.$$

C'est un liquide assez mobile, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur rappelant celle de certaines menthes sauvages. Il paraît se décomposer par des distillations prolongées avec formation d'eau et de produits supérieurs de condensation ; il se combine aux bisulfites alcalins avec production de chaleur, en donnant naissance à une combinaison cristallisée.

Il devrait donner par hydrogénation une aldéhyde-alcool et glycol. Il ne diffère de la benzine que par $2H^2O$ en plus, et pourrait fournir ce carbure ou un isomère par déshydratation. Je poursuis l'étude de ce composé.

Aldéhyde valérique. — Traitée comme l'aldéhyde précédente par le zinc métallique en vase clos à 180 degrés, quoique la réaction marche déjà à 150 degrés, elle donne plusieurs produits condensés avec élimination d'eau, et notamment le composé $C^{10}H^{18}O$, que l'on sépare par des distillations fractionnées. C'est le produit que nous avons déjà obtenu par l'action de la chaleur seule sur cette aldéhyde maintenue en tube scellé à 220-230 degrés. Ce corps, préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes, est un liquide incolore, doué d'une odeur douce, laissant un arrière-goût sucré, bouillant vers 190 degrés. Sa densité à zéro = 0,944. Il représente 2 molécules de valéraldéhyde moins H^2O.

$$\underbrace{2.C^5H^{10}O}_{\text{Valéraldéhyde.}} - H^2O = C^{10}H^{18}O.$$

La purification de cette substance est pénible, et son oxydabilité très-grande, ce qui explique la différence de 1 pour 100 que j'ai trouvée entre le carbone théorique et expérimental. Je n'hésite pas néanmoins à publier ces résultats, bien convaincu qu'ils ne surprendront pas les chimistes qui s'occupent de la question si difficile des aldéhydes condensées.

Ce composé étant susceptible de polymérisation, on ne peut

songer à prendre sa densité de vapeur dans les conditions ordinaires. Nous avons tenté néanmoins deux déterminations à la température de 227 degrés, par la méthode de M. Dumas, en faisant un vide de 120 millimètres et n'employant que très-peu de liquide, pour éviter l'accumulation des parties moins volatiles dans le ballon. Ces deux déterminations concordantes ont donné pour la densité de vapeur le chiffre 5,9 au lieu de 5,3 exigé par la théorie.

Aldéhyde benzoïque. — L'essence d'amandes amères pure, exempte d'acide benzoïque, est également attaquée par le zinc en vase clos à la température de 250-260 degrés. Il se forme un dépôt abondant d'oxyde de zinc ; une partie de ce corps entre en combinaison et donne naissance à un produit que l'on peut séparer par cristallisation. Quant à l'hydrogène, il ne se dégage pas et reste fixé sur les substances engendrées dans cette réaction dont je m'occupe en ce moment.

Acétone. — L'acétone n'est pas attaquée par le zinc en vase clos ; il ne se forme pas trace d'oxyde de zinc, même par l'action d'une température de 290 degrés longtemps soutenue, ce qui la différencie des aldéhydes proprement dites susmentionnées.

On le voit, les aldéhydes proprement dites sont attaquées par le sodium à la température et à la pression ordinaires, et par le zinc en vase clos à une température supérieure de 80 à 100 degrés à leur point d'ébullition avec dégagement d'hydrogène et formation de produits condensés. Ce dernier métal est complétement transformé en oxyde de zinc. Pour l'aldéhyde benzoïque, l'hydrogène se fixe sur les produits en formation.

Les substances obtenues dans ces réactions et celles du même ordre qui ont été formées ou le seront par d'autres moyens ne peuvent être dénommées qu'à l'aide d'une longue périphrase. Je proposerai donc de désigner cette nouvelle classe de corps, c'est-à-dire les aldéhydes condensées avec élimination d'une molécule d'eau, sous le nom générique d'*aldanes*, qui ne préjuge rien sur leur constitution intime et rappelle leur origine et leur mode de formation, l'un et l'autre incontestables. La désinence de ce mot n'est pas nouvelle ; elle a été employée de tout temps pour désigner des corps formés avec élimination

d'eau. On ferait précéder le mot *aldane* des préfixes bi, tri, etc., qui indiqueraient le nombre des molécules d'aldéhyde entrant dans la formation du produit condensé.

On aurait dès lors, en appliquant cette nomenclature aux termes déjà isolés :

Pour l'aldéhyde acétique : le produit bicondensé avec élimination d'une molécule d'eau ou *biacétaldane ;* le produit tricondensé avec élimination d'une molécule d'eau ou *triacétaldane ;* le produit tétracondensé avec élimination d'une molécule d'eau (anhydride de l'alcool de M. Wurtz) ou *tétracétaldane ;*

Pour l'aldéhyde valérique : le produit bicondensé avec élimination d'une molécule d'eau ou *bivaléraldane.*

Enfin, on pourrait faire rentrer dans cette nomenclature les corps correspondants obtenus avec l'aldéhyde de l'alcool isopropylique ou acétone ; la dumasine et peut-être l'oxyde de mésityle seraient la *bi-isopropaldane.*

Médaille offerte à M. Chevreul par ses confrères de l'Académie des sciences. — Discours de M. Dumas.

Le doyen des membres de l'Académie des sciences, M. Chevreul, vient d'atteindre sa quatre-vingt-septième année. A cette occasion, une médaille commémorative lui a été offerte dans la séance du 2 septembre 1872, et M. Dumas a prononcé le discours suivant qui a été salué par de chaleureux applaudissements :

« Monsieur Chevreul, en vous offrant cette médaille, vos confrères ont voulu vous donner un signe sensible de leur profonde affection pour votre personne et de leur respect pour vos glorieux travaux.

« Il y a soixante-six ans, vous livriez au public votre premier mémoire, je crois, modèle précis d'analyse des ossements fossiles de l'Anjou ; en ce moment, vous terminez une recherche si compliquée, que nul autre chimiste n'eût osé l'aborder, et vous découvrez les plus fins aperçus.

« Heureux privilége de votre longue et noble carrière, à vos débuts, vous étiez respectueux pour les vieilles méthodes clas-

siques, et vos œuvres récentes témoignent que, doyen des chimistes, vous possédez mieux qu'aucun d'eux l'intelligence vive des plus jeunes nouveautés. L'art d'observer les faits vous doit ses règles les meilleures, et vous avez donné à l'appréciation des doctrines les formules les plus sûres. L'invention vous est familière ; la philosophie vous attire ; l'érudition vous distrait ; pour vous le travail a toujours été et sera toujours la vie. C'est le seul emploi de votre temps qui ne vous fatigue pas.

« Vos recherches sur les corps gras d'origine animale ont mis en lumière la nature de ces productions. Vous avez découvert les acides gras fixes qu'elles contiennent, et en particulier l'acide stéarique qui en est le type, donnant ainsi naissance à l'industrie des bougies stéariques, l'une des plus utiles inventions de ce siècle, et vous avez isolé ces autres acides gras volatils qui les caractérisent à l'odorat, préparant de la sorte la création des essences artificielles, devenues la base d'un intéressant commerce.

« Vous avez démontré dans ce même livre que les corps naturels pourront être considérés comme des sels, fournis par ces divers acides, unis à une base organique, la glycérine ; et vous avez ouvert ainsi la voie aux travaux par lesquels la chimie organique actuelle a été fondée.

« L'étude exacte des détails d'analyse pure qui semble l'unique but de votre ouvrage, vous a donc conduit : comme application, à faire descendre la bougie des palais ou des salons dans les plus modestes demeures ; et comme doctrine, tout en respectant les secrets de la vie, à faire tomber ce mur de séparation entre les substances d'origine organique et les matières d'origine minérale, qu'avaient élevé les anciens chimistes et que Berzélius avait consolidé. Votre ouvrage annonçait qu'un jour il n'y aurait qu'une chimie, et ces perpectives, alors reléguées dans un vague lointain, ont bientôt pris corps et se sont réalisés sous vos yeux, satisfaction que vous devait la fortune.

« L'étude des matières colorantes vous a longtemps occupé, vous avez isolé, le premier, les principes auxquels beaucoup d'entre elles doivent leurs propriétés caractéristiques. Vous avez établi sur des expériences certaines la théorie de la teinture. Votre cercle chromatique permet de définir et de nommer

toutes les couleurs que notre œil distingue. A son aide un chiffre suffit pour faire connaître au loin, à un coloriste contemporain, la nuance précise d'un objet ; il suffira aussi pour que les âges futurs, nos successeurs puissent la reproduire. Conduit par ces études à former votre théorie du contraste simultané des couleurs, que nos jeunes artistes n'étudient point assez peut-être, vous montrez comment toute surface, véritable caméléon, modifiée dans sa nuance par les teintes des surfaces qui l'entourent, les modifie à son tour, recevant de ses voisines leur couleur complémentaire et recédant la sienne.

« Ces effets de contraste, si frappants lorsqu'il s'agit de couleurs, vous les retrouvez souvent dans les jugements moraux portés par les hommes, et vous démontrez combien sont mal appréciés les faits de l'histoire et les caractères de ses personnages, lorsque la passion les enlève à leur milieu naturel, pour les transporter sur un théâtre antagoniste où tous les contrastes sont changés. Il suffit de rappeler votre théorie des effets optiques que présentent les étoffes de soie, vos études d'analyse animale, vos recherches sur l'hygiène des villes et vos divers mémoires spéciaux. Mais si, dans cette enceinte où tous vos écrits sont connus, il est inutile d'en faire l'analyse détaillée, il ne l'est pas d'en signaler les traits généraux. Une vie de travail, poursuivie sans lassitude pendant deux tiers de siècle ; une ardeur que, loin de l'épuiser, chaque année semble rajeunir, c'est un exemple rare dont on aimerait à dérober et à divulguer le secret.

« La Providence vous a favorisé sans doute, mais la discipline de vos occupations, les habitudes de votre esprit, la modération de vos goûts, la droiture de votre cœur, ont une grande part dans ce résultat.

« Vous ne vous êtes jamais séparé du laboratoire. Chacun des jours de votre longue vie a été consacré à l'observation. Passionné pour des études philosophiques qui eussent marqué votre place à l'Académie des sciences morales, elle ne vous ont pas égaré, l'étude de la nature vous ramenant sans cesse au sentiment du vrai. La pratique, à son tour, ne vous a jamais fait descendre jusqu'à un réalisme étroit ; à vos yeux l'obser-

vation des faits nouveaux devant toujours conduire à une vue générale, plus élevée et plus abstraite de la nature.

«Votre érudition, sans égale, vous permet de suivre chaque idée qui éclate, au travers des chemins souterrains qu'elle a parcourus, avant de la montrer au grand jour, d'en reconnaître le point de départ et d'en signaler le premier inventeur à la reconnaissance publique.

«Lorsque les blés naissants verdissent la campagne, si cet aspect vous remplit de reconnaissance, ce n'est pas vous qui oublieriez le travail obscur du laboureur dont les mains ont préparé la terre, creusé les sillons et répandu la semence d'où sortira la récolte.

« Toutes ces jouissances de votre esprit s'enchaînent. Les faits que vous observez avec tant de soin vous intéresseraient moins si votre classification des sciences ne les rattachait à la philosophie la plus large, si votre connaissance profonde de l'histoire n'en éclairait les origines, et si le sens inné de l'invention dont vous avez donné des preuves éclatantes, ne vous en faisait deviner l'avenir.

« Vous aimez la vérité avec passion, et vous la poursuivez sans cesse, fidèle à la devise modeste que vous avez depuis longtemps empruntée à Malebranche : tendre avec effort à l'infaillibilité sans y prétendre. Mais si vous recherchez avant tout les faits exacts, vous n'êtes pas néanmoins un de ces expérimentateurs à l'esprit étroit, qui placent toute leur science dans les faits ; vous donnez à la pensée la part qui lui revient, et vous démontrez que dans la recherche de l'inconnu il faut toujours aller du concret à l'abstrait et revenir de l'abstrait au concret.

«Vous appartenez à ce groupe d'esprits réfléchis, amoureux de la méthode, qui non-seulement veulent voir juste, mais qui cherchent à s'expliquer comment ils sont sûrs de voir juste. La chimie n'est pour vous qu'une des branches de la philosophie naturelle, et l'étude scientifique de la nature elle-même n'est à vos yeux qu'un moyen de mettre en évidence l'ordre qui règne dans l'univers.

«C'est ainsi que s'explique la curiosité universelle dont vous

êtes animé, aussi bien que cette foi paisible dans la destinée de l'homme de bien, qui se révèle dans tous vos actes.

«Qui ne se souvient du calme dont vous avez fait preuve pendant le siége de Paris, quand les Prussiens bombardaient le Muséum d'histoire naturelle que vous dirigez? Vous aviez prévu le péril pour en réduire la chance; vous le braviez au milieu des obus, pour maîtriser leurs effets destructeurs, et, comme un autre Archimède, parmi ces terribles scènes, vous poursuiviez cependant vos études avec fermeté. Redoublant d'ardeur, vous souteniez alors, avec dévouement, par d'importantes communications, l'intérêt de nos séances. Comment oublier aussi la force d'âme que vous avez déployée, pendant le second siége de Paris, où tous les dangers menaçaient à la fois votre personne et ces établissements précieux que vous avez sauvés de la ruine par votre attitude?

«S'ils eussent obéi à l'usage, vos confrères auraient attendu, pour vous adresser leurs félicitations, le cinquantième anniversaire de votre entrée à l'Académie; ils ont jugé qu'une exception était permise en présence des grands services que vous avez rendus au pays et à la science. Ils n'ont pas même eu besoin de se rappeler que vous appartiendriez à la compagnie depuis 1816, si vous n'aviez à cette époque refusé noblement d'y entrer, jugeant que la place vacante appartenait à Proust, votre compatriote, alors malheureux et souffrant, qui, ne résidant point à Paris, n'eût pas été considéré comme éligible sans votre intervention énergiquement généreuse.

« Dix ans après vous lui succédiez.

« Le jardin des plantes, la manufacture des Gobelins, le comité consultatif des arts et manufactures, la Société centrale d'agriculture eurent chaque jour l'occasion d'apprécier, comme l'Académie des sciences, votre fidélité à tous les devoirs, votre haute raison, votre esprit de justice et votre bienveillance. L'école polytechnique n'a point oublié que vous avez figuré au nombre de ses examinateurs généraux.

« Les vœux de cette large famille intellectuelle qui vous réclame à divers titres se joignent au nôtre. Puissiez-vous longtemps encore jouir de ces rares facultés que l'âge n'a point touchées et représenter parmi nous et parmi vos autres confrères

l'heureuse personnification d'un noble caractère et d'un cœur droit, unis à la science la plus élevée et au patriotisme le plus pur ! »

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Chloroforme anglais; par M. HAGER.

On trouve dans le commerce allemand, sous le nom de chloroforme anglais, un chloroforme d'une densité de 1,485, importé d'Angleterre, que l'on préfère comme anesthésique au chloroforme allemand, qui a une densité égale à 1,500, et qui est préparé d'après la pharmacopée prussienne, à cause de sa non-décomposition par la lumière.

La supposition que ce chloroforme anglais était préparé au moyen du chloral s'est confirmée d'après les expériences de M. Hager; il consiste en chloroforme de chloral, auquel on a ajouté 0,75 à 0,81 p. 100 d'alcool.

Pour distinguer le chloroforme de chloral du chloroforme ordinaire, M. Hager conseille d'ajouter de l'acide sulfurique pur, lequel colore toujours un peu le chloroforme ordinaire, tandis que le chloroforme de chloral reste constamment incolore.

On peut encore distinguer ces deux chloroformes par le procédé suivant : on laisse évaporer un peu de chloroforme à l'air, à la température ordinaire, sur un verre de montre; ce chloroforme évaporé, à quelques gouttes près, donne, s'il est préparé d'après le procédé ordinaire, une odeur étrange et désagréable, tandis que le chloroforme de chloral conserve son odeur agréable jusqu'à la dernière goutte.

Ce dernier phénomène se présente également quand on laisse évaporer le chloroforme de chloral ramené à la densité de 1,485 par l'addition d'alcool, si cet alcool est complétement exempt d'empyreume. L'odeur que laisse le chloroforme ordinaire tend à prouver au moins qu'il n'est pas exempt de produits chlorés étrangers, auxquels il doit probablement aussi sa facile altérabilité. (*Bull. Soc. pharm. Bruxelles.*)

Du charbon animal et du phosphate de chaux; par M. COLLAS.

Tous les traités de pharmacie indiquent qu'il faut laver le charbon animal avec l'acide chlorhydrique dilué, avant de s'en servir, pour enlever le phosphate de chaux qui diminue sa propriété décolorante. Cette opération préliminaire est tout à fait inutile, d'après M. Collas, car le phosphate de chaux possède lui-même une puissante affinité pour les matières colorantes. En effet, une infusion de tournesol est complétement décolorée par le phosphate de chaux hydraté; une décoction de cochenille est également décolorée par le phosphate de chaux hydraté.

M. Collas s'est encore assuré que l'hydrate de phosphate de chaux délayé dans un peu d'eau, mêlé au vin de Bourgogne ou de Bordeaux, en précipite toute la matière colorante bleue, et lui laisse cette couleur pelure d'oignon si prisée des amateurs. Le sucre brut de la Martiniqne est également décoloré par ce moyen, mais à moitié seulement. M. Collas a observé que, dans cette circonstance, tous les sucres de canne sont transformés en sucre visqueux lorsqu'on opère à froid, tandis que cela n'arrive pas lorsqu'on agit à chaud, la chaleur de l'ébullition déshydratant le phosphate et lui enlevant par cela sa puissance. Enfin le phosphate de chaux hydraté a non-seulement de l'affinité pour les matières colorantes végétales, mais encore pour certains oxydes métalliques. Ainsi il forme avec l'oxyde de cuivre pur, hydraté, une laque bleue turquoise d'une grande pureté et d'une délicatesse à faire noircir le plus beau bleu de cobalt.

M. Collas voit aussi un autre inconvénient dans l'emploi de l'acide chlorhydrique. Pendant la carbonisation des os, il se forme des traces de sulfure qui en présence de ce corps donne naissance à de l'acide sulfhydrique que le lavage à grande eau ne chasse pas complétement, et qui malgré sa minime quantité, donne au sirop un goût particulier.

Le charbon animal renferme donc deux corps décolorants qui, loin de se nuire, doublent leurs forces par leur union. Cependant M. Collas conseille le lavage du charbon à l'eau pure

avant de s'en servir, et, aux raffineurs, le trempage pendant plusieurs jours. Il faut n'employer que les noirs de récente fabrication, et les conserver dans un endroit bas, à l'abri du soleil.

Note sur les essais des huiles essentielles; par M. GAULT.

Sans s'arrêter au titre de l'alcool choisi par M. Duquesnel pour reconnaître la falsification de l'essence d'eucalyptus, M. Gault pose les principes suivants :

1° Les essences se rapprochant par leur composition des hydrocarbures simples ($C^{10}H^{16}$), ne se dissolvent qu'en faible proportion dans l'alcool à 86 degrés, employé dans le rapport de 1 partie à 5 parties d'alcool. Exemple : essences de conifères, de citron, de copahu.

2° Les essences oxygénées dont la composition se rapproche de celle des aldéhydes, et sulfureuses, se dissolvent plus ou moins rapidement dans le même alcool et dans les mêmes proportions. Exemple: essences de labiées, d'ombellifères, de crucifères.

3° Le mélange des essences de la première catégorie avec celles de la seconde, même dans la proportion de 1/10, donne lieu à un dépôt globulaire.

4° Le degré de l'alcool à employer peut être proportionnel au degré d'oxydation de l'essence, et variable, par conséquent, pour une même essence, selon son âge et son exposition à l'air et à la lumière. Exemple : essences de cannelle de Chine, de girofle, de thym, d'anis, etc.

Sur la préparation de l'alcool absolu; par M. ERLENMEYER.

M. Mendelejoff a montré que de tous les déshydratants, c'est la chaux qui doit être préférée pour la préparation de l'alcool absolu. Seulement, la déshydratation de l'alcool ordinaire exige un temps très-long.

L'auteur abrége l'opération en chauffant au bain-marie, avec un réfrigérant à reflux, l'alcool avec la chaux en quantité suffisante pour qu'elle dépasse le niveau du liquide. Après une

demi-heure ou une heure, on distille, et l'on ne recueille ainsi que l'alcool absolu. Si l'alcool dont on se sert renferme plus de 5 p. 100 d'eau, deux ou plusieurs opérations sont nécessaires.

Si l'alcool est très-aqueux, il ne faut pas, dans la première opération, employer une quantité de chaux trop considérable, car en se délitant, elle pourrait faire céder les parois du ballon.

Sur la préparation des injections hypodermiques ; par M. ADRIAN.

Les alcaloïdes qui servent à cette application sont surtout la morphine, l'atropine, la digitaline, la strychnine, la vératrine.

Le choix entre l'alcaloïde naturel et ses sels n'est pas indifférent. Lorsqu'on injecte sous la peau des médicaments d'une aussi grande activité, il semble nécessaire de bien préciser le rapport qui peut exister entre l'alcaloïde lui-même et ses combinaisons avec les acides. Dans la pratique médicale, on n'attache pas toujours une assez grande importance à cette distinction, et l'on voit souvent prescrire aux mêmes doses le chlorhydrate, le sulfate et l'acétate de morphine, le chlorhydrate et le sulfate de strychnine, quoique la constitution de ces divers sels leur assigne une teneur sensiblement différente dans le principe actif qui les fait employer. Ainsi 1 gramme d'acétate de morphine contient 10 centigrammes de morphine en plus que le même poids de sulfate, et un écart identique existe entre le chlorhydrate et le sulfate de strychnine.

En raison de leur plus grande solubilité dans l'eau, on donne la préférence aux combinaisons salines des alcaloïdes. La préparation de ces solutions demande beaucoup de soin, aussi est-il important de remplir les conditions suivantes :

1° Faire usage exclusivement des alcaloïdes d'origine végétale à l'état de pureté. Ils sont toujours bien définis, stables, d'une composition constante, tandis que leurs sels sont variables selon l'équivalent de l'acide qui a servi à les former, suivant aussi qu'ils renferment plus ou moins d'eau de cristallisation;

2° Prendre comme véhicule l'eau distillée bouillie, contenant 20 p. 100 de glycérine pure;

3° Donner la préférence à l'acide sulfurique au dixième sur tous les autres acides;

4° Substituer la mesure en volume au dosage en poids.

Mode opératoire. — Après s'être assuré de la pureté de l'alcaloïde, on le réduit en poudre, puis on pèse la quantité correspondante à son volume déterminé. On fait tomber la poudre avec soin dans un petit ballon gradué de la contenance de 10, 20, 50 ou 100 centimètres cubes. Après avoir ajouté quelques grammes d'eau glycérinée pour délayer la poudre, on verse l'acide dans la proportion indiquée plus haut. La solution peut s'opérer à froid; mais, le plus souvent, il est nécessaire d'élever un peu la température pour l'achever. Lorsque le liquide est refroidi, on remplit le ballon jusqu'au trait marqué sur le verre, avec de l'eau glycérinée.

Par ce moyen très-simple, on obtient des solutions toujours limpides, d'une composition rigoureuse, qui ont l'avantage de pouvoir se conserver très-longtemps sans s'altérer. Ce résultat bien constaté, il ne reste plus qu'à établir une formule qui permette au médecin de se rendre compte de la quantité d'alcaloïde contenue dans la solution et de pouvoir en varier la dose à volonté.

Les proportions suivantes ont paru à M. Adrian répondre à ces conditions :

	gr.
Morphine	1,00
Acide sulfurique au dixième	2,50
Eau distillée glycérinée au cinquième	Q. S.

pour compléter 100 centimètres cubes.

En supposant les seringues bien jaugées à un centimètre cube, et qu'elles fassent vingt demi-tours pour se vider, chaque demi-tour correspondra à un demi-milligramme.

En augmentant la proportion de morphine et celle de l'acide sans rien changer au volume total, on obtiendra facilement des solutions renfermant de 1 à 2 milligrammes par chaque demi-tour. On peut, à la rigueur, augmenter la dose jusqu'à 10 grammes pour 100 centimètres cubes; mais quand les solutions sont trop concentrées, elles cristallisent et la composition du liquide se trouve modifiée.

La formule pour l'emploi de la codéine sera :

	gr.
Codéine	1,00
Acide sulfurique au dixième	1,50
Eau distillée glycérinée	Q.S.

pour compléter 100 centimètres cubes.

Chaque demi-tour d'une seringue jaugée à 1 centimètre cube pour quatre-vingt demi-tours, correspondra à 1 demi-milligramme. Il en sera de même pour les autres alcaloïdes.

Voici les quantités approximatives d'acide sulfurique au dixième qu'il faut employer pour dissoudre un gramme des substances suivantes :

Alcaloïdes.	*Acide.* gr.
Aconitine (Duquesnel)	1,00
Atropine	2,50
Narcéine	7,50
Strychinine	2,50
Vératrine	2,50

Formule pour les injections hypodermiques de la digitaline cristallisée de Nativelle.

Digitaline cristallisée	0,01
Alcool à 95° C.	5 cent. cubes.
Eau distillée	5 —

Un centimètre cube contient 1 milligramme de digitaline cristallisée. (*Bull. thér.*)

Pommade contre l'alopécie.

Huile Rosat	4 grammes.
Moelle de bœuf	6 —
Baume Nerval	6 —
Extrait alcoolique de cantharides	1 gramme.

On dissout l'extrait dans quelques gouttes d'alcool, et on l'incorpore aux corps gras fondus à une douce chaleur.

On frictionne le cuir chevelu, matin et soir, avec une petite quantité de cette pommade.

Mixture purgative (de Vienne).

Manne en larmes.	64	grammes.
Follicules de Sené	10	—
Crême de tartre..	4	—
Coriandre, raisin sec, polypode, de chaque.	2	—
Eau.	320	—

On fait bouillir le tout jusqu'à ce que le poids de l'eau soit réduit à 190 grammes. A prendre le matin à jeun.

T. G.

REVUE MÉDICALE.

Recherches expérimentales sur l'influence que les changements dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie; par M. P. BERT.

J'ai étudié, dans mes notes précédentes (1), les conditions de la mort des animaux placés en vases clos, dans de l'air soumis à des pressions barométriques diverses, et qu'ils épuisaient ou viciaient graduellement. J'ai montré également ce qu'il advient lorsqu'on opère avec des mélanges gazeux plus riches en oxygène que l'air ordinaire, et signalé ce fait remarquable que l'oxygène, lorsqu'il est employé à peu près pur sous la pression de 4 ou 5 atmosphères, se comporte comme un poison violent.

Ces faits, et d'autres que j'ai observés depuis, donnent la raison principale, sinon la seule, des accidents qui atteignent les animaux ou les hommes soumis à des pressions très-faibles ou très-élevées, lors même que l'air se renouvelle librement autour d'eux, sans être altéré par leur respiration.

A. *Diminution de pression.* — Lorsqu'on soumet un animal à une dépression graduelle, il devient malade et finit par périr à des limites barométriques que j'ai indiquées dans ma première note. Or ces souffrances et cette mort ne doivent point être attribuées, comme on le fait d'ordinaire, à la diminution

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 318.

même de la pression, en tant qu'agent physique troublant directement les conditions des mouvements respiratoires ou de la circulation sanguine. En voici la preuve :

On place un moineau sous une cloche pleine d'air, et l'on diminue progressivement la pression ; lorsque celle-ci n'est plus que de 25 centimètres environ, l'animal donne des signes de malaise; vers 20 centimètres, il ne peut plus se tenir sur ses pattes, et vers 18 centimètres il s'agite convulsivement, comme aux approches de la mort. On laisse alors rentrer de l'oxygène dans la cloche, on diminue de nouveau la pression, et l'on voit que la limite de 25 centimètres est franchie sans encombre, que l'oiseau commence à souffrir vers 20 centimètres seulement, et qu'on peut aller, sans menacer sa vie, jusqu'aux environs de 12 centimètres. Une troisième opération, augmentant derechef la richesse en oxygène de l'air de la cloche, permettrait de pousser plus loin encore, et j'ai pu arriver jusqu'à 6 centimètres sans faire périr immédiatement l'oiseau.

C'est que la mort a lieu exclusivement pour cette raison, que la pression de l'oxygène du milieu respirable n'est pas suffisante pour maintenir, dans le sang de l'animal, la quantité d'oxygène qu'exige l'accomplissement des phénomènes vitaux : il périt ainsi, véritablement asphyxié, au milieu d'un air pur.

B. *Augmentation de pression.* — J'ai pu, depuis ma dernière communication à l'Académie, faire des expériences dans des récipients de verre supportant la pression de 25 atmosphères. J'ai vu alors mes prévisions se réaliser, et les moineaux soumis à la pression de 20 atmosphères d'air périr rapidement, en présentant les violentes convulsions caractéristiques de l'empoisonnement par l'oxygène, gaz dont on ne pouvait, cette fois, suspecter la pureté.

C'est bien à l'action toxique de l'oxygène qu'il faut attribuer la mort, et non à la pression elle-même. Si, en effet, on se contente de soumettre un moineau à 3 atmosphères d'air et qu'on ajoute ensuite 20 atmosphères d'azote, on voit l'animal périr lentement, sans convulsions, empoisonné par l'acide carbonique qu'il a formé dans ce milieu confiné.

Les convulsions dues à l'empoisonnement par l'oxygène ne ommencent à apparaître dans l'air comprimé qu'à 15 ou 16



atmosphères; à ce moment, la pression de l'oxygène de l'air ($15 \times 21 = 315$) correspond environ à celle d'un milieu d'oxygène pur comprimé à 3 atmosphères, et c'est dans ces circonstances que les convulsions se manifestent avec l'air suroxygéné, ainsi que je l'ai dit dans ma précédente note.

Mais, si les accidents convulsifs n'apparaissent qu'à ces hautes pressions, il n'en est pas moins vrai que l'oxygène agit d'une maniere funeste à des pressions beaucoup moins élevées; et voici comment on peut le prouver :

J'ai posé en règle générale que, lorsqu'un animal est maintenu dans l'air confiné sous des pressions supérieures à la pression normale, il meurt lorsqu'il a formé une proportion centésimale d'acide carbonique telle, que, multipliée par le chiffre des atmosphères, elle égale un nombre constant. Or cette loi, tirée d'expériences faites à d'assez faibles augmentations de pression, devient rapidement inexacte pour des pressions élevées.

Prenons des chiffres en exemple : dans les conditions réalisées par mon nouveau récipient, ce produit, pour les moineaux est d'environ 24. Or, déjà à 6 atmosphères, il s'abaisse à 21; à 9 atmosphères, il n'est plus que 18; à 12, que 15; à 15, que 11; à 17, que 9,5. Mais si, au lieu d'employer l'air ordinaire, on emploie, pour faire la pression, un mélange très-peu oxygéné, on trouve, par exemple, à 12 et même à 22 atmosphères, le nombre constant 24.

Ainsi, dès 6 atmosphères, l'influence toxique de l'oxygène vient s'ajouter à celle de l'acide carbonique ambiant, et ne permet pas à l'animal de vivre assez longtemps pour produire la proportion de ce dernier gaz, qui suffirait, elle seule, à le tuer.

Si donc on considère le cas d'animaux ou d'hommes maintenus dans de l'air comprimé, mais renouvelé avec une rapidité suffisante pour que la proportion de l'acide carbonique devienne tout à fait négligeable, on doit s'attendre à voir survenir des accidents dont il faudra reporter la cause à l'action toxique de l'oxygène. Et si, dans les expériences dont je viens de parler, expériences violentes, brutales, pourrait-on dire, cette action se manifeste clairement à partir de 6 atmosphères,

il est bien évident que lorsqu'il s'agit d'hommes et de conditions expérimentales prolongées, elle doit apparaître à des pressions beaucoup plus basses. De là des conséquences dont les unes peuvent être bienfaisantes et utilisées par la thérapeutique, dont les autres peuvent être nuisibles et redoutées dans certaines industries.

A mes yeux, le bénéfice incontestable que tire la médecine, dans certains cas, des bains d'air comprimé, et, d'autre part, les accidents signalés chez les ouvriers qui travaillent dans les mines, aux piles de pont, dans les cloches à plongeurs, sont dus, pour la plus grande partie, à l'introduction dans le sang d'une quantité d'oxygène plus grande qu'à l'état normal, et il en est de l'oxygène comme de tant d'autres poisons, dont les faibles doses sont médicamenteuses.

Je laisse ici de côté, cela est évident, les accidents dus aux modifications brusques dans la pression, accidents sur l'origine desquels j'ai déjà constaté des faits curieux dont j'entretiendrai bientôt l'Académie.

Conséquences pratiques. — Il résulte de tout ceci que l'influence exercée par les modifications dans la pression barométrique (lorsqu'il ne s'agit pas d'air confiné) se ramène exclusivement à l'influence de l'oxygène du milieu ambiant : à de trop basses pressions, asphyxie ; à de trop hautes pressions, empoisonnement.

Or la pression de cet oxygène extérieur, d'où résulte la proportion de l'oxygène intérieur contenu dans le sang, dépend de deux facteurs : la proportion centésimale et la pression barométrique. On pourra donc conjurer les dangers que fait courir celle-ci en modifiant inversement celle-là, et c'est ce que montrent déjà les expériences rapportées ci-dessus.

Si donc les *aéronautes*, qu'arrête dans leur course verticale, non la force ascensionnelle du ballon, mais la possibilité de vivre, veulent monter plus haut qu'ils n'ont fait jusqu'ici, ils le pourront, à la conditiou d'emporter avec eux un ballon plein d'oxygène, auquel ils auront recours lorsqu'ils souffriront trop de la raréfaction de l'air. Les agencements mécaniques qu'il faudra mettre en œuvre pour respirer commodément cet oxygène ne seront rien moins que difficiles à imaginer.

Les expériences que j'ai relatées montrent que vraisemblablement les aéronautes arriveront de la sorte à dépasser la limite, actuellement infranchissable, d'une hauteur correspondant à au moins 10 centimètres de mercure, hauteur qu'on ne peut évaluer à moins de 2 kilomètres.

En sens inverse, les *industries* qui soumettent les ouvriers à de hautes pressions seront arrêtées par les souffrances et la mort de ces ouvriers, si elles veulent aller au delà de 5 ou 6 atmosphères (pressions que l'on sera entraîné à dépasser pour la pêche des perles, les sauvetages sous-marins, etc.). Mais elles verront les obstacles disparaître si leurs machines soufflantes lancent, au lieu d'air pur, un mélange d'air et d'azote calculé de manière que la pression de l'oxygène ne dépasse pas un niveau suffisamment bas. Certes, ces procédés seront coûteux, mais cependant les appareils Tessié du Motay, exclusivement employés jusqu'ici à la production de l'oxygène, pourraient fournir de l'azote à un prix relativement minime.

Sur les expériences de M. O. Liebreich tendant à démontrer que la strychnine est l'antidote du chloral; par M. Oré.

Je crois avoir démontré, dans la note que j'ai adressée récemment à l'Académie, que les expériences de M. O. Liebreich, tendant à prouver que la *strychnine est l'antidote du chloral*, reposent sur une donnée expérimentale défectueuse; que ni 2 grammes de chloral ni 1/2 milligramme de strychnine ne constituent, pour les lapins, des doses *absolument mortelles*. Les faits nouveaux que j'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui achèveront de lever tous les doutes à cet égard.

Première expérience. — A 5h50m, j'ai injecté 3 grammes de chloral dans le tissu cellulaire de la région dorso-lombaire à un lapin du poids de 2k,200.

6h5m. Apparition des premiers troubles, caractérisés par l'affaiblissement du train postérieur.

6h30m. Sommeil, paralysie complète des mouvements volontaires et réflexes, diminution notable de la sensibilité.

8 heures. Tous les phénomènes caractéristiques du chloral sont des mieux accentués; ralentissement notable de la respiration (15 inspirations à la minute). Abaissement de la température, 36 degrés.

10 heures du soir. Le même état persiste.

Le lendemain, je trouve le lapin courant dans mon laboratoire.

Deuxième expérience. — A un lapin pesant 2 kilogrammes, j'ai injecté 3 grammes de chloral. Les phénomènes physiologiques du chloral commencent à se manifester douze minutes après l'injection.

Après deux heures, sommeil profond, abolition de tous les mouvements. Le lapin, étendu sur le côté droit, paraît mort. Saisi par la peau du dos, il présente, *exceptionnellement*, une certaine rigidité qui semble cadavérique. La température a notablement diminué, 31 degrés. Malgré cet état de mort apparente, le pincement des oreilles fait éprouver de la douleur à l'animal, qui pousse des cris. La respiration est très-ralentie (14).

10 heures du soir. Même état.

Le lendemain matin, je constatais que tous les phénomènes précédents s'étaient dissipés et que le lapin était revenu à son état normal.

Troisième expérience. — Lapin pesant 2k,50. Injection sous-cutanée de 3gr,50 de chloral; heure de l'injection, 2h30m. Apparition des premiers symptômes, 2h45m. Phénomènes franchement caractéristiques, 3h15m.

10 heures du soir. Sommeil, paralysie des mouvements volontaires et réflexes, abolition presque générale de la sensibilité qui persiste à l'extrémité des oreilles (c'est un caractère qui est presque constant). Température, 34°,5'.

L'animal a survécu.

Quatrième expérience. — Lapin du poids de 1k,950. Injection sous-cutanée de 4 grammes de chloral ; heure de l'injection, 2h22m.

2h30m. Paralysie commençant dans le train postérieur.

2h37m. Relâchement musculaire complet, sommeil. La sensibilité persiste, quoique amoindrie. 26 inspirations. Température, 37 degrés.

3h13m. Insensibilité, excepté à l'extrémité des oreilles. Température, 36 degrés, 16 inspirations.

4h22m. Mêmes phénomènes généraux. Température, 35 degrés, 12 inspirations.

5h10m. Température, 36 degrés, 12 inspirations.

5h42m. Mêmes phénomènes généraux. Température, 33 degrés. 11 inspirations par minute.

L'animal meurt à 8 heures du soir.

Ces quatre expériences prouvent :

1° Que les lapins pesant 2 kilogrammes environ, loin de succomber à une injection sous-cutanée de 2 grammes de chloral, ainsi que M. O. Liebreich l'avait affirmé, peuvent recevoir impunément 3 grammes ou 3gr,50 de cette substance ;

2° Que vouloir empêcher la mort avec des injections sous-cutanées de 1 1/2 milligramme de strychnine, chez des lapins du poids de 2 kilogrammes, qui ont reçu une dose de chloral supérieure à 2 grammes et inférieure à 3gr,50, c'est combattre

une terminaison que la strychnine ne pouvait pas empêcher, puisque cette terminaison ne serait pas arrivée sans elle;

3° Que les lapins du poids de 2 kilogrammes succombent constamment à la suite d'une injection sous-cutanée de 4 grammes de chloral.

Ce dernier fait une fois bien établi, je me suis posé cette question : *Est-il vrai que la strychnine soit l'antidote du chloral?* L'expérimentation seule pouvait la résoudre. Aussi ai-je entrepris une nouvelle série d'expériences, dans lesquelles j'ai opposé à 4 grammes de chloral (dose mortelle pour les lapins du poids de 2 kilogrammes) une injection sous-cutanée de 1 1/2 milligramme de strychnine.

Cinquième expérience. — Lapin pesant 2^{kg},200. Injection sous-cutanée de 4 grammes de chloral, combattue par 1 ½ milligrammes de strychnine. Mort.

A $5^h 5^m$, je fais à un lapin du poids indiqué une injection de 4 grammes de chloral ; en moins de huit minutes, apparaissent les phénomènes caractéristiques : affaiblissement du train postérieur, troubles de la sensibilité, tendance au sommeil.

$5^h 23^m$. Ces phénomènes étant beaucoup plus accentués, j'injecte dans le tissu cellulaire 1 ½ milligramme de strychnine. A ce moment, la température est de 38°5.

Jusqu'à 8 heures du soir, la présence de la strychnine ne se manifeste par aucun phénomène apparent.

8 heures du soir. L'animal vit encore. L'insensibilité est complète. La respiration est devenue très-lente. L'animal n'a pas présenté le moindre phénomène convulsif. Température, 35 degrés. Les inspirations ont si peu d'amplitude qu'il faut une certaine attention pour les remarquer. Elles diminuent même avec une telle rapidité, que l'animal meurt à $8^h 15^m$. Au moment de la mort, il a régurgité une certaine quantité de liquide incolore et gluant.

Le lendemain, le lapin présentait la rigidité cadavérique caractéristique de la strychnine.

Autopsie cadavérique. — J'ai recueilli les urines, que j'ai traitées :

1° Avec le bi-iodure de potassium,

2° Avec la décoction de noix de galle.

Avec le bi-iodure de potassium, elles ont donné un précipité granuleux indiquant la présence d'un alcaloïde ; avec la noix de galle, précipité blanc.

La décoction du foie et de la rate, traités de la même façon, ont donné les mêmes résultats.

La strychnine à dose non toxique n'ayant pas suffi à neutraliser l'action du chloral, je l'ai administrée à la dose de 2 milligrammes (dose toxique).

Sixième expérience. — A 2 heures, je fis à un lapin du poids de 1k,950 une injection sous-cutanée de 4 grammes de chloral.

Vingt-six minutes après, tous les phénomènes caractéristiques du chloral étant très-prononcés, injection sous-cutanée de 2 milligrammes de strychnine (dose mortelle pour un lapin de 2 kilogrammes, lorsque la strychnine est injectée seule).

La présence de la strychnine ne s'est manifestée par aucun signe appréciable, et l'animal a succombé le soir, après avoir offert un tableau semblable en tous points à celui de l'expérience précédente.

Les urines, la décoction de foie et de rate, traitées comme il a été dit plus haut, ont donné lieu aux mêmes précipités. Roideur cadavérique strychnique.

Septième expérience. — Lapin pesant 750 grammes. Injection sous-cutanée de 2 grammes de chloral (dose mortelle pour un lapin pesant moins de 1 kilogramme). En dix minutes, apparition des phénomènes propuits par cette substance; dix-neuf minutes après, injection sous-cutanée de 1 ½ milligramme de strychnine. L'animal a succombé sans avoir présenté le moindre symptôme que l'on pût attribuer à la strychnine. Mêmes particularités, relativement à l'examen des urines, de la décoction de foie et de rate. Roideur cadavérique stryehnique.

Conclusions. — 1° La dose de 4 grammes de chloral, injectée dans le tissu cellulaire, est *fatalement mortelle* pour des lapins du poids de 2 kilogrammes. Il en est de même de la dose de 2 grammes, pour des lapins pesant moins de 1 kilogramme.

2° Si, lorsque les effets produits par cette injection de chloral se sont franchement manifestés, on essaye de les combattre et de les arrêter en injectant 1 1/2 milligramme ou 2 milligrammes de strychnine (la première de ces deux doses n'étant pas mortelle, la seconde l'étant au contraire pour un lapin de 2 kilogrammes), les animaux succombent dans l'un et l'autre cas.

3° Pendant toute la durée de l'expérience, depuis le moment où la strychnine est introduite dans l'organisme jusqu'à la mort, *aucun phénomène ne révèle sa présence*. La rigidité cadavérique, ainsi que les précipités fournis par les urines, la décoction de foie et de rate traitées par le bi-iodure de potassium et la décoction de noix de galle, sont les seules particularités qui ne permettent de conserver aucun doute sur l'absorption de l'alcaloïde.

4° Quoique les expériences précédentes semblent renverser l'opinion de M. O. Liebreich, que la strychnine est l'antidote du chloral, M. Oré n'a pas voulu tirer cette conclusion,

de nouvelles expériences lui paraissant encore nécessaires pour fixer définitivement les idées sur ce point; elles font l'objet d'une nouvelle note.

Malgré les expériences si précises de l'auteur, il ne s'est pas hâté de conclure, contrairement à M. Liebreich, que la strychnine n'est pas l'antidote du chloral. Il a voulu, pour lever tous les doutes à ce sujet, opposer à l'action toxique de *quatre* grammes de chloral des doses successivement croissantes de strychnine, depuis 1/2 milligramme jusqu'à 5 milligrammes. Tel est le but d'une dernière communication faite à l'Académie des sciences.

Il résulte de ces nouvelles expériences que non-seulement l'action de la strychnine n'a pas neutralisé celle du chloral, mais qu'elle a, au contraire, précipité le résultat final, c'est-à-dire la mort de l'animal. La strychnine n'est donc pas l'antidote du chloral.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Sur la fabrication des couleurs d'aniline sans acide arsénique; par MM. Girard et de Laire.

Les procédés au moyen desquels la rosaniline est convertie en matières colorantes de différentes couleurs sont, on peut le dire, tout à fait inoffensifs au point de vue de la santé publique. D'un autre côté, l'extraction de la benzine, sa conversion en nitrobenzine, la réduction de celle-ci en aniline, peuvent être déjà, depuis quelques années, regardées comme des opérations faciles, industrielles, ne présentant aucun danger réel. Nulle industrie ne mériterait donc moins que celle qui nous occupe d'être rangée dans la catégorie des industries insalubres, et il n'y aurait qu'à s'applaudir de ses développements, source de richesse pour notre pays, si le remarquable ensemble des fabrications qui la constituent n'était radicalement vicié par le procédé de préparation de la rosaniline, cause permanente d'empoisonnement pour les lieux où il s'exécute.

Il repose, en effet, sur l'emploi de l'acide arsénique, et n'exige pas moins de 400 kilogrammes de cet acide pour une production de 100 kilogrammes de rosaniline propre à être transformée en bleu ou en violet. Il y a telles fabriques que nous pourrions citer, qui consomment plus de 600 kilogrammes d'acide arsénique par jour, quantités effrayantes, si l'on songe au pouvoir toxique de ce corps et à la manière dont les fabriques s'en débarrassent, soit en les jetant à l'état d'arsénite et d'arséniate de soude dans les cours d'eau, soit en les enfouissant, sous forme de composés calcaires ou organiques, dans le sol même.

On conçoit sans peine que de nombreux empoisonnements aient dû être la conséquence de ce mode d'opérer. Presque toutes les usines dans lesquelles on produit le rouge d'aniline sur une vaste échelle ont été le théâtre d'accidents de cette nature, assez graves pour forcer les conseils d'hygiène et les autorités compétentes, à Lyon, à Bâle, à Zurich, d'intervenir et de se préoccuper des mesures à prescrire pour éviter le retour de pareils faits (1).

Malheureusement aucune des prescriptions, édictées ou conseillées, ne s'est trouvée jusqu'à présent soit efficace, soit pratique. *A priori*, on a peine à comprendre qu'il en soit ainsi; la question semble comporter deux solutions, également possibles théoriquement, et paraissant n'exiger pour être pratiquées que peu d'efforts.

Ces deux solutions sont : ou bien le remplacement de l'acide arsénique comme agent de transformation de l'aniline en rosaniline, par un autre réactif non vénéneux ou ne donnant pas naissance à des résidus vénéneux; ou bien un mode de traitement du rouge d'aniline arsenical, permettant de recueillir en entier, sous une forme quelconque, l'arsenic qu'il contient et de le régénérer.

Dans chacune de ces deux voies, malgré des essais multipliés,

---

(1) L'Angleterre n'a été préservée de semblables accidents que par la situation des usines placées sur des cours d'eau, assez près de la mer pour être soumis à l'influence du flux et du reflux.

malgré un intérêt pressant, l'industrie n'est point parvenue à un résultat satisfaisant. Vainement on a tenté de remplacer l'acide arsénique par le nitrate de mercure, l'acide antimonique, la nitrobenzine agissant en présence du fer; procédés ou réactifs, rien n'a franchi le seuil du laboratoire; aucun fabricant n'a jamais pu les pratiquer sincèrement et exclusivement. Il y a déjà sept ans, vivement préoccupés nous-mêmes de cette question, nous avons cru en trouver la solution, d'une part dans l'évaporation des eaux arsenicales, d'autre part dans la combustion, au moyen de fours spéciaux, des résidus solides provenant de la purification de la rosaniline. Mais ces traitements, qui en eux-mêmes sont simples et peu coûteux, imposent cependant aux fabricants français un surcroît de dépenses qu'ils ne peuvent supporter, surtout en présence du bas prix actuel de ces couleurs et de la concurrence allemande, si favorisée par le bon marché des sels et des alcools exempts de toute taxe en Suisse et en Allemagne.

Nous avons pensé qu'une solution, alors même qu'elle ne serait qu'indirecte et approchée, n'en posséderait pas moins une importance réelle.

Celle que nous proposons repose sur ce fait déjà indiqué en commençant, que la teinture ne consomme qu'une quantité très-restreinte de la masse totale de la rosaniline fabriquée, dont la plus grande partie, dans le rapport de 9 à 1, est employée à produire d'autres matières colorantes bleues, vertes, violettes ou brunes. De là il suit qu'un procédé qui permettrait de préparer la rosaniline triphénylique sans employer le rouge d'aniline ni aucune substance toxique, réduirait les quantités d'acide arsénique consommées par l'industrie des matières colorantes artificielles dans une proportion considérable, que nous estimons être de deux cinquièmes environ.

Ce procédé résulte de l'ensemble de nos recherches sur la préparation des monamines secondaires phényliques et toluyliques, et sur leur transformation en rosaniline et mauvaniline phényliques et toluyliques.

Une courte description de ce nouveau mode de fabrication montrera que nous ne sommes point, en cherchant à éviter un inconvénient, tombés, comme il arrive quelquefois, dans un

plus grand ; mais que notre procédé est bien véritablement d'une innocuité complète, et, de plus, parfaitement pratique.

Préparation de la diphénylamine, de la ditoluylamine et en général de toutes les monamines secondaires et tertiaires de la série aromatique.— Le procédé au moyen duquel nous préparons la diphénylamine commerciale présente la plus extrême simplicité. Il consiste essentiellement à faire réagir, dans un appareil fermé, sous une pression de cinq à six atmosphères et à une température de 250 à 260 degrés, l'aniline du commerce sur son chlorhydrate. L'appareil, contenant environ deux hectolitres, se compose d'un vase cylindrique en fonte, émaillé intérieurement et fermé au moyen de boulons par un couvercle portant une soupape, un manomètre et un tube creux servant d'étui à un thermomètre. Il est encastré dans un fourreau construit en briques et disposé de manière que le chauffage s'opère par l'air chaud seulement.

On introduit dans l'appareil environ équivalents égaux d'aniline et de chlorhydrate d'aniline parfaitement sec, et l'on élève graduellement la température jusqu'à 260 degrés ; la pression intérieure ne dépasse pas cinq ou six atmosphères. On maintient cette température dix à onze heures, et au bout de ce temps, on laisse refroidir. Dans ces conditions, l'aniline et son chlorhydrate se sont transformés en grande partie en diphénylamine.

Pour purifier cette substance, on traite toute la masse à chaud par l'acide chlorhydrique fort et l'on étend la dissolution imparfaite obtenue, d'une grande quantité d'eau, vingt à trente fois le volume de l'acide employé. L'aniline non transformée reste en dissolution dans la liqueur à l'état de chlorhydrate d'aniline ainsi que quelques résidus colorés, tandis que la diphénylamine, dont le chlorhydrate est décomposable par l'eau, se précipite. On la recueille, on la lave, on la sèche, et pour achever sa purification, on la distille soit à feu nu, soit par entraînement mécanique au moyen de la vapeur d'eau.

Transformation de la diphénylamine en bleu. — Presque tous les agents oxydants qui convertissent l'aniline commerciale en rosaniline peuvent opérer la transformation de la diphénylamine commerciale (mélange de diphénylamine et de ses homologues) en matière colorante bleue. Mais de tous ces réactifs, celui dont l'emploi nous a paru le plus avantageux sous le rapport du rendement, de la rapidité de l'opération, de la facilité de la purification du bleu obtenu, c'est le sesquichlorure de carbone. La réaction est très-nette. Le sesquichlorure de carbone passe à l'état de protochlorure et se distille.

L'opération se pratique dans des cornues de fonte émaillée, munies d'agitateurs et chauffées au bain d'huile. Elles peuvent contenir environ 40 à 50 litres. On introduit alors 12 kilogrammes de sesquichlorure de carbone et 10 kilogrammes de diphénylamine commerciale. On chauffe graduellement jusqu'à 180 degrés. Sa réaction commence vers 160 degrés ; on maintient le thermomètre entre ces deux points, pendant trois ou quatre heures ; 6 atomes de chlore enlèvent 6 atomes d'hydrogène à trois molécules des

monamines secondaires, qui se soudent pour donner naissance à une molécule d'une triamine tertiaire colorante. Il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et il distille du protochlorure de carbone : on le recueille dans une éprouvette graduée, sur laquelle on a marqué d'avance le volume que doit occuper le protochlorure correspondant au sesquichlorure employé. Lorsque cette quantite est obtenue, la réaction est terminée.

On coule alors, sur des plaques de tôle, la matière colorante qui devient cassante par le refroidissement et se présente sous un bel aspect métallique.

Purification. — Le bleu en cet état n'est pas assez pur pour les besoins de la teinture; il exige une purification qui peut être faite suivant différentes méthodes, mais il nous suffira de citer la suivante :

Une partie de bleu brut est dissoute dans deux parties d'aniline tiède. Cette solution est versée dans dix fois son poids de benzine, petit à petit et en agitant constamment. Cette opération se fait à froid, dans un vase fermé, pour éviter l'évaporation; on peut la répéter plusieurs fois, puis le bleu recueilli est lavé avec cinq fois son poids de benzine, dans un appareil fermé. Cette matière dans cet état est propre déjà aux usages de la teinture; on peut, s'il est nécessaire, la purifier davantage en la transformant en base, par l'ébullition dans une solution étendue de potasse dans l'alcool, et en précipitant la solution filtrée de cette base dans l'alcool, par un acide tel que l'acide chlorhydrique. Le bleu obtenu se présente alors sous la forme d'un précipité alcalin, qui, lavé et séché, constitue une magnifique matière colorante.

Dans une note adressée à l'Académie des sciences, M. Lauth fait observer qu'il a résolu, dans un mémoire publié en 1861, le problème que MM. Girard et de Laire se sont posé. Il a montré, dit-il, que la *méthylaniline* soumise à l'action de divers oxydants se transforme en un beau violet, et cette observation, ajoute-t-il, a reçu, dès 1866, une consécration industrielle importante par la fabrication du violet de Paris. De même il existe plusieurs méthodes pour produire les verts d'aniline sans avoir recours à la fuschine. MM. Girard et de Laire n'auraient donc pas découvert une méthode nouvelle. M. Lauth pense, en outre, que ces savants ont exagéré les inconvénients de l'emploi de l'acide arsénique, et qu'avec des précautions convenables, aucun inconvénient sérieux n'est à craindre. Le conseil de salubrité de Paris a cependant signalé à diverses reprises les dangers que présente cette industrie.

M. Bardy fait remarquer, de son côté, que la *méthyldiphénylamine* qu'il a préparée le premier et utilisée comme source

de matières colorantes a des propriétés nettement définies. Elle ne peut être confondue avec un isomère obtenu, en 1869, par MM. Girard et de Laire en faisant réagir la méthylaniline sur le chlorhydrate d'aniline.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité élémentaire de chimie organique; par M. Berthelot, *professeur au Collége de France et à l'École supérieure de pharmacie de Paris* (1).

Dans un ouvrage publié en 1860, et ayant pour titre *Traité de chimie organique fondé sur la synthèse*, M. Berthelot s'est attaché à montrer comment les matières organiques peuvent être formées par synthèse, c'est-à-dire à l'aide des corps simples qui les constituent, et par le seul jeu des forces chimiques. Le nouveau livre qu'il publie aujourd'hui est l'application des mêmes doctrines, présentée sous une forme élémentaire et méthodique qui les rend plus facilement saisissables pour des étudiants peu versés encore dans les réactions d'une science aussi complexe que la chimie organique.

Pour coordonner l'étude des nombreux composés que cette science embrasse, M. Berthelot a pensé devoir adopter un principe de classification simple, et celui auquel il s'est arrêté est la fonction chimique que remplit le corps examiné. L'ouvrage se trouve ainsi partagé en huit grandes divisions correspondant à huit livres distincts, savoir : 1° les notions générales; 2° les carbures d'hydrogène; 3° les alcools et les éthers; 4° les aldéhydes; 5° les acides; 6° les alcalis; 7° les radicaux métalliques composés; 8° les amides. Cette classification offre des avantages considérables et qu'on ne peut méconnaître : non-seulement elle représente la formation méthodique et la synthèse progressive des composés, en partant des éléments simples qui les constituent, mais elle permet aussi de formuler les lois générales de leur composition, de leurs dédoublements,

(1) 1872. Chez Dunod, éditeur, 49, quai des Augustins.

de leurs substitutions, et de prévoir des réactions qui sont le plus souvent confirmées par l'expérience.

Ayant ainsi tracé les cadres généraux et leurs divisions principales, M. Berthelot a donné, sur un petit nombre de corps, choisis comme types de leurs classes respectives, une description détaillée des caractères physiques et chimiques qui leur appartiennent, en se conformant, d'ailleurs, à un plan d'exposition méthodique et général, susceptible d'être appliqué à tous les corps du même groupe. Il a pu ainsi présenter l'histoire de ces derniers d'une manière sommaire et succincte, et maintenir la généralité de la science, au milieu de la description indéfinie des faits particuliers.

Nous allons essayer, dans une analyse rapide, de donner une idée de la publication nouvelle de M. Berthelot.

Le livre I comprend les généralités de la chimie organique. Il marque clairement l'objet et le but de cette science. Il définit l'analyse immédiate et l'analyse élémentaire, et montre dans quelles limites restreintes ces deux sortes d'analyses peuvent conduire à la reproduction synthétique des composés. Le petit nombre d'éléments que la chimie organique utilise, la mobilité extrême qu'ils présentent, les groupements très-divers qu'ils affectent sont autant de circonstances qui rendent la synthèse plus difficile et plus délicate. Pour obtenir cette synthèse, il ne suffit pas, comme en chimie minérale, de connaître la nature et la proportion des éléments qui composent un corps, il faut connaître encore et surtout la suite progressive des décompositions que ce corps éprouve, avant d'arriver à l'action ultime qui le résout en ses éléments. L'auteur insiste avec raison sur l'importance de ce nouveau genre d'analyse qu'il appelle *analyse intermédiaire*, et dont les deux points principaux sont : d'une part, l'échelle de décomposition ou la série des transformations qu'un corps peut éprouver sous l'influence d'un agent qui n'intervient pas chimiquement ; d'une autre part, l'échelle de combustion, ou la série des destructions successives que ce même corps peut subir, à mesure que l'air ou l'oxygène réagissent chimiquement sur les composés formés.

Les détails qui complètent ces notions générales se rapportent

à l'établissement de la formule chimique des composés et à la fixation de leurs équivalents. On y trouve des données nouvelles et des renseignements très-utiles, surtout en ce qui concerne les équations génératrices, les types chimiques, les réactions de substitution.

C'est dans le livre II que l'auteur entre véritablement en matière. Les carbures d'hydrogène étant les plus simples des composés organiques, et servant par cela même à la reproduction des autres principes, c'est par eux qu'il a pensé devoir commencer l'étude des corps organiques en particulier. Le formène, l'acétylène, l'éthylène, la benzine sont décrits dans les plus grands détails, non-seulement en ce qui touche leur formation par analyse et par synthèse, mais pour tout ce qui concerne leur histoire chimique et les réactions auxquelles ils donnent lieu. Quelques-unes de ces réactions sont vraiment dignes d'intérêt : l'acétylène et l'azote peuvent, sous l'influence de l'étincelle électrique, s'unir directement à volumes égaux et constituer l'acide cyanhydrique. L'éthylène, mis en contact avec l'acide sulfurique dans des conditions déterminées, peut fixer les éléments de l'eau, et se changer en alcool. En mettant un volume de formène avec trois volumes de chlore, et modérant l'action par l'interposition d'un gaz inerte, on obtient la synthèse du chloroforme, composé très-important par son emploi médical.

La benzine, considérée comme type des hydrocarbures de la série benzénique, est l'objet d'une étude approfondie. On y voit par quel mécanisme l'acide sulfurique la change en phénol, et l'acide carbonique en acide benzoïque; comment l'acide nitrique peut, en formant la nitrobenzine, devenir l'origine de la production de l'aniline et donner lieu à la singulière métamorphose d'un carbure d'hydrogène en un alcali. Les propriétés remarquables de cette aniline, particulièrement en ce qui touche à la fabrication d'un grand nombre de matières colorantes artificielles, sont présentées avec tous les développements qu'elles comportent.

Le livre III, consacré aux alcools et aux éthers, est de beaucoup le plus considérable, et n'occupe pas moins de 240 pages. C'est qu'en effet le mot alcool, appliqué jadis au seul produit

de la distillation du vin ou des liqueurs spiritueuses, s'applique aujourd'hui à toute une classe de composés, caractérisés par un ensemble de propriétés communes, dont la principale est qu'étant neutres par eux-mêmes, ils peuvent s'unir directement aux acides avec élimination d'eau pour donner naissance à des produits complétement neutres, appelés éthers. En comparant les alcools aux oxydes hydratés de la chimie minérale, les éthers ne seraient autre chose que les composés salins formés par l'union de ces hydrates avec les acides, et l'expérience montre que, comme les sels métalliques eux-mêmes, les éthers peuvent, en se décomposant sous l'action des alcalis, fixer les éléments de l'eau, et reproduire l'acide et l'alcool qui leur ont donné naissance.

En admettant cette définition, l'auteur ne manque pas de faire ressortir les différences qui existent entre les éthers et les sels de la chimie minérale. Tandis que, dans ces derniers, les réactions caractéristiques de l'acide subsistent comme s'il était libre; dans les éthers, au contraire, ces mêmes propriétés sont à l'état de dissimulation complète, et elles n'apparaissent qu'autant que l'éther lui-même est décomposé ou détruit. C'est ainsi que les éthers sulfurique, chlorhydrique, oxalique, ne donnent aucune des réactions appartenant aux acides d'où ils dérivent et dont ils renferment les éléments; tandis que les chlorures, sulfates, oxalates manifestent ces réactions avec tout autant de rapidité et d'énergie que s'il s'agissait des acides chlorhydrique, sulfurique, oxalique dans leur état de liberté complète.

Une autre différence également très-importante se remarque entre les éthers et les sels métalliques relativement à la manière dont ils se forment ou se détruisent. Tandis que l'union des acides avec les bases minérales se fait d'une manière rapide et pour ainsi dire instantanée, celle des mêmes acides avec les alcools ne se fait que d'une manière lente et progressive, et la même lenteur s'observe dans la décomposition de ces éthers comparée à celle qui se produit dans les sels métalliques sous les mêmes influences. Ainsi la question de temps, qui n'a qu'un intérêt restreint dans les réactions de la chimie minérale, a, au contraire, une importance capitale dans celles qui

se rapportent à la chimie organique, et particulièrement à la formation ou à la décomposition des éthers.

La définition actuelle des alcools et des éthers fait entrer dans les cadres réservés à ces sortes de composés, une multitude de produits qui paraissent s'en éloigner par leurs propriétés physiques les plus essentielles. L'idée qui s'est attachée dès l'origine au mot alcool et surtout à celui d'éther est celle d'un liquide subtil, odorant, d'une grande mobilité, essentiellement volatil. Et cependant combien de substances sont aujourd'hui rangées parmi les alcools et même parmi les éthers, quoique ne possèdant rien de ces propriétés caractéristiques et spéciales! Le glucose placé à côté de l'alcool, la stéarine placée à côté de l'éther, quelle singulière opposition de caractères, quel singulier contraste! Et pourtant, rien n'est plus conforme à l'harmonie des fonctions chimiques, à la loi des métamorphoses et des dédoublements.

Il est, toutefois, très-digne de remarque que la théorie aujourd'hui admise sur la formation et la constitution des éthers, ne puisse s'appliquer d'une manière directe à l'éther par excellence, à celui qui a donné son nom à toute la série des composés du même genre. L'éther ordinaire ne retient dans sa composition aucune trace de l'acide qui a servi à le former, et l'on ne peut le rattacher à la théorie générale qu'en admettant qu'il résulte de l'union de deux molécules d'alcool qui se sont combinées avec élimination d'eau, l'une de ces molécules jouant le rôle d'acide par rapport à l'autre conformément à la formule $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2$.

En partant des généralités qu'il a pris soin d'établir dans un chapitre spécial, M. Berthelot divise tous les alcools en cinq classes distinctes, savoir : 1° les alcools proprement dits ou alcools d'oxydation ; 2° les alcools d'hydratation ; 3° les alcools secondaires ou tertiaires ; 4° les phénols ; 5° les alcools à fonctions mixtes. Les propriétés qui caractérisent ces divers alcools sont décrites avec soin. L'auteur montre par quelle série de réactions ils se produisent, comment ils se métamorphosent, quelle est la nature des acides, des aldéhydes, des alcalis, que chaque espèce distincte forme dans les mêmes conditions.

Dans l'histoire qu'il nous donne des alcools en particulier,

M. Berthelot insiste avec plus de détails sur ceux que leurs applications aux usages industriels ou médicaux recommandent d'une manière plus pressante à l'attention des chimistes. L'alcool éthylique et l'éther ordinaire des pharmacies occupent chacun un chapitre spécial. Le phénol, composé remarquable à plus d'un titre, est également l'objet d'une description détaillée, dans laquelle se trouvent compris les dérivés formés par substitution, et particulièrement le phénol trinitré ou acide picrique.

Après avoir traité des alcools monoatomiques, l'auteur s'occupe, dans un chapitre particulier, des alcools d'une atomicité différente, ou alcools polyatomiques, dont les principaux sont le glycol, la glycérine, l'érythrite, la pinite, la quercite, la mannite, le glucose. Toutes ces substances possèdent les réactions générales des alcools ; mais il résulte de leur définition même que ces réactions peuvent être complètes ou incomplètes, suivant que l'alcool sur lequel elles s'exercent s'en trouve complétement ou incomplétement saturé. De là cette conséquence fort singulière qu'un même alcool polyatomique peut donner lieu à plusieurs séries d'éthers, et même remplir plusieurs fonctions distinctes, si l'un des atomes étant maintenu à l'état d'alcool, le second se trouve transformé en acide, le troisième en éther, etc...

La glycérine représente un alcool triatomique, c'est-à-dire un alcool formé par trois équivalents d'un même composé, intimement unis et inséparables. C'est sur elle que repose toute la théorie des corps gras neutres, de même que le glucose, qui est un alcool hexatomique, domine toute la théorie des matières sucrées et de leurs dérivés. Nous regrettons de ne pouvoir suivre l'auteur dans les développements très-considérables qu'il a donnés à cette partie de la chimie organique, développements que ne promettait pas le titre élémentaire de l'ouvrage, mais qui se trouvent parfaitement justifiés par l'importance même du sujet auquel ils se rapportent.

Dans un chapitre du même livre, intitulé *Polysaccharides*, l'auteur traite de certains principes neutres, qui constituent la masse principale des végétaux, et qui peuvent être représentés dans leur composition par du carbone uni à l'oxygène et

l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau. De ce nombre sont la dextrine, l'amidon, l'inuline, les gommes, le principe ligneux, la cellulose, etc. Tous ces corps sont considérés comme se rattachant à la classe des alcools ou plutôt à celle des éthers, par leur fonction chimique, comme par l'ensemble des réactions qu'ils éprouvent sous l'influence de l'eau, des acides et des alcalis. Ce sont des éthers mixtes d'un ordre assez élevé. Leur composition est très-simple ; mais tout porte à croire que cette simplicité n'est qu'apparente, et que leur véritable équivalent est un multiple de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ qui leur est généralement attribuée. En les désignant sous le nom de saccharides, l'auteur les assimile aux glucosides ou éthers du glucose, groupe de corps extrêmement nombreux, parmi lesquels se trouvent des substances très-intéressantes, telles que le tannin, la salicine, la phlorizine, l'amygdaline, le quercitrin, etc...

BUIGNET.

(*La suite prochainement.*)

NÉCROLOGIE.

M. VIGLA. — Nous avons annoncé avec un profond regret la mort de notre collaborateur et ami M. le Dr Vigla. Ses funérailles ont eu lieu au milieu d'un grand concours de médecins et de gens du monde. M. Vigla était un des membres les plus distingués et les plus sympathiques de l'Académie de médecine, et il avait parcouru d'une manière brillante la carrière médicale.

Il avait exprimé, en mourant, le désir qu'aucun discours ne fût prononcé sur sa tombe, mais sur la proposition de M. Roger et avec l'assentiment unanime de l'Académie, M. Barth a lu le discours suivant qu'il se proposait de prononcer dans cette douloureuse circonstance :

« Je remplis un pieux devoir et je cède à un élan du cœur en adressant, au nom de l'Académie, un dernier adieu au digne collègue dont nous déplorons la perte.

« Vigla avait à peine atteint sa cinquante-neuvième année

quand la mort nous l'a ravi. Cette vie si prématurément tranchée n'en a pas moins été bien et dignement remplie.

« Interne des hôpitaux, chef de clinique de Rostan, membre et secrétaire de la Société anatomique, agrégé à la Faculté de médecine, nommé le premier de sa promotion en 1847, médecin du collége Louis-le-Grand, médecin de l'Hôtel-Dieu, membre de l'Académie, Vigla s'est distingué dans ces différentes positions par son zèle et son exactitude à remplir tous les devoirs.

« Il ne s'est pas moins signalé par son amour de l'étude et par son infatigable activité dans l'exercice de sa noble profession.

« Quoiqu'il n'ait pas écrit de gros volumes, Vigla n'en a pas moins fourni à la science un contingent de travaux qui lui assurent une place honorable parmi les médecins de cette forte génération qui a fait l'honneur de l'école française.

« Il est, après Rayer son illustre maître, l'un de ceux qui ont le plus contribué à la connaissance positive de la morve aiguë chez l'homme ; et sa thèse de doctorat (en 1839) est restée une des monographies les plus complètes de cette redoutable maladie.

« Ce premier travail avait révélé en Vigla la sagacité de l'observateur et le talent d'exposition de l'écrivain.

« D'autres publications n'ont fait que justifier cette appréciation du mérite de notre regretté collègue.

« Qu'il me suffise de citer ses études microscopiques sur l'urine au point de vue clinique ;

« Ses recherches sur la rupture spontanée de la rate ;

« Un excellent mémoire sur les communications accidentelles de l'œsophage avec le poumon et les bronches ;

« Un travail plein d'intérêt sur les hydatides de la cavité thoracique ; une étude approfondie des accidents cérébraux qui compliquent le rhumatisme articulaire aigu.

« Si Vigla n'a pas produit un nombre plus considérable de travaux, c'est que, de bonne heure, la clientèle est venue absorber tous ses moments. Ses succès dans la pratique de la médecine étaient le fruit d'un grand bon sens, d'un jugement des plus solides. Aux qualités du cœur et de l'esprit, qui constituent le praticien par excellence, il joignait l'aménité de ca-

ractère et la bienveillance, qui ont fait de lui un de nos confrères les plus aimés.

« Si l'on pouvait lui faire un reproche, c'est qu'il s'est trop prodigué.

« Dévoué, jusqu'à l'entier oubli de lui-même, aux devoirs d'une profession qu'il aimait passionnément, il n'a jamais pris de repos ; et c'est sous l'excès de la fatigue que sa robuste santé, qui semblait lui assurer une longue existence, a subi l'atteinte qui devait lui être mortelle.

« C'est en juin 1870 qu'une endocardite aiguë, avec congestion pulmonaire double, est venue l'arrêter dans sa carrière. Parti de Paris au mois d'août, il a échappé aux misères matérielles du siége ; mais son noble cœur n'a pas moins souffert de nos douleurs nationales. Et quand il nous est revenu après sept mois d'absence, il semblait n'avoir plus que peu de temps à vivre.

« Cependant, grâce aux soins dévoués et affectueux dont il était entouré, il s'est relevé de la terrible étreinte d'un mal qui ne pardonne guère. Mais il n'a plus traîné qu'une pénible existence, dont les souffrances physiques s'aggravaient par la douleur de se voir enlevé à la vie active qui avait fait son bonheur.

« Dans cette triste situation, il a voulu encore occuper ses belles facultés en travaillant à l'instruction de son fils ; il n'a cessé de l'intéresser à la science qu'il ne pouvait plus servir, et a conservé un calme, une sérénité qui ont fait l'admiration de ses amis jusqu'au jour fatal qui l'a brusquement enlevé à l'affection bien méritée de tous ceux qui l'ont connu.

« En voyant nos plus estimés collègues emportés ainsi tour à tour, faut-il penser qu'ils périssent comme les feuilles de l'arbre qui tombent l'une après l'autre et se réduisent en poussière sur le sol ? Je ne le puis croire ; Vigla ne le croyait pas : il avait foi en une plus haute destinée.

« Quelle est-elle ? C'est le secret de Dieu. Mais nous devons penser qu'elle est heureuse, en nous retraçant cette vie si honnête et si dignement remplie. »

VARIÉTÉS.

Culture des quinquinas à Java.

M. Léon Soubeiran a reçu de M. Van Gorkom la note suivante sur la culture des qninquinas à Java · « Notre culture de *Cinchona* prospère à merveille, et notre corps de santé emploie avec avantage nos écorces, leurs extraits, et en particulier le quinium. Le gouvernement a nommé dans ces derniers temps M. D. Moens, directeur de la fabrique que j'ai fondée au milieu de nos plantations, et nous pensons pouvoir bientôt nous procurer nous-mêmes les alcaloïdes nécessaires pour la consommation de nos hôpitaux.

« En mars dernier, on a fait à Amsterdam une vente publique d'environ 6,000 kilogrammes d'écorce au prix moyen de 2 ou 3 florins le kilogramme. Ces écorces ont été trouvées en bon état de conservation et remarquables de couleur et d'odeur. Les frais annuels de la culture sont aujourd'hui balancés par la production et, avant 1876, tous les frais seront remboursés. Les plantations particulières se multiplient toujours, et les écorces de Java feront bientôt sur le marché européen, concurrence aux écorces américaines. »

L. S.

Préparation du camphre.

D'après M. Bechtinger, à l'île Formose, dans les forêts qui recouvrent les montagnes où le Tamsui prend sa source, vivent quelques colons chinois, qui se sont hasardés dans le voisinage des indigènes pour gagner leur pauvre vie pour la préparation du camphre. Ils se servent pour cela de grands fourneaux d'argile dans lesquels ils introduisent un cylindre, qui est également en argile, et qui se compose de trois réservoirs superposés. Le réservoir inférieur est plein d'eau. Celui du milieu, qui communique par des fentes avec le récipient d'en bas et celui d'en haut, est rempli de fragments de bois de camphrier, hachés tout menu. Lorsque le fourneau est allumé, la vapeur du ré-

servoir d'en bas s'élève dans celui du milieu, et passant à travers tous les débris macérés, entraîne l'essence de camphre, qui va se déposer en cristaux dans le récipient supérieur. Une fois recueilli, le camphre est porté à Bangka et de là expédié en Chine par le port de Tamsui et pour le compte des mandarins, qui ont le monopole de cette denrée. (*Ausland.*)

(*Journal des voyages allemand.*)

Sur la cellulose et la tunicine; par M. Berthelot.

On sait que le nom de *cellulose* est appliqué aujourd'hui à des principes très-divers, qui ont pour caractères communs leur composition $(C^{12}H^{10}O^{10})n$, la propriété d'être convertis en glucose par les acides étendus et celle de se colorer en bleu violacé par l'iode, après l'action des acides concentrés, ou du chlorure de zinc ou de divers autres agents.

Mais ces principes opposent une résistance très-inégale à l'action hydratante des acides. L'action oxydante de la potasse, avec formation d'acide oxalique, s'opère également d'une manière très-différente et à des températures inégales.

Le principe le plus stable paraît être la variété de cellulose animale que M. Berthelot a désignée sous le nom de *tunicine*, et qu'on extrait de l'enveloppe des mollusques tuniciens. La tunicine résiste beaucoup plus que le coton ou le papier à l'action des acides Le fluorure de bore ne le carbonise pas, tandis qu'il détruit immédiatement le papier, le coton et les divers ligneux. Ce caractère distingue la tunicine des principes analogues.

Solubilité du sucre dans des mélanges d'alcool et d'eau; par M. Scheibler (1).

L'auteur a fait de nombreuses expériences sur la solubilité du sucre dans des mélanges d'alcool et d'eau. Nous nous bornerons à donner ici les résultats les plus utiles. Lorque l'eau

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft. Bulletin de la Société chimique.*

contient 30 pour 100 d'alcool, elle dissout, à 0°, 65,5 de sucre pour 100, à 14°, 67,9 et à 40°, 82,2.

Un mélange d'eau et d'alcool à parties égales dissout, à 0°, 45,9 de sucre, à 14°, 47,1 et à 40°, 63,4.

Un mélange de 10 parties d'eau et de 90 parties d'alcool dissout, à 0°, 0,7 de sucre, à 14°, 0,9 et à 40°, 2,3.

L'alcool absolu ne dissout que des traces de sucre.

L'eau pure dissout, à 0°, 65 de sucre pour 100, à 15°, 66,1, à 30°, 69,8 et à 50°, 82,7. P.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur une troisième aniline nitrée; par MM. J. Fr. Walker et Zincke (1). — On a décrit jusqu'ici deux anilines nitrées isomériques : la première prend naissance quand on soumet la binitrobenzine à l'action de l'hydrogène, et la seconde s'obtient en faisant agir l'acide azotique sur l'acétanilide. MM. Walker et Zincke en font aujourd'hui connaître une troisième.

La benzine monobromée soumise à l'action de l'acide azotibue fumant donne deux benzines bromonitrées isomériques. Or, ces deux isomères chauffés avec de l'ammoniaque en solution alcoolique concentrée donnent du bromhydrate d'ammoniaque et deux anilines nitrées isomériques,

$$\underset{\text{Benzine bromonitrée.}}{C^{12}H^4Br(AzO^4)} + 2AzH^3 = \underset{\text{Nitraniline.}}{C^{12}H^6(AzO^4)Az} + AzH^4Br.$$

Or l'une des nitranilines ainsi obtenues est identique avec celle qui dérive de l'acétanilide, tandis que l'autre constitue un troisième isomère.

La nouvelle nitraniline est plus soluble que les autres dans l'eau et dans l'alcool. Elle constitue des aiguilles fines, fusibles à 66 degrés, volatilisables à une température élevée. Son chlorhydrate et son nitrate cristallisent.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 114.

Mélange explosible de phosphore et de chlorate de potasse; par M. F. MOIGNO (1). — Lorsqu'on laisse évaporer à l'air une solution sulfocarbonique de phosphore, ce dernier s'enflamme spontanément dès que le sulfure de carbone a disparu. C'est là une expérience de cours bien connue. Si l'on verse la même solution sur une feuille de papier recouverte de chlorate de potasse finement pulvérisé, la combustion du phosphore s'opère avec une violente explosion. L'expérience ne doit être faite que sur de très-faibles quantités de matière.

Sur la nataloïne; par M. F. A. FLUCKIGER (2). — M. Smith a découvert dans l'aloès des Barbades un principe cristallisé qu'il a nommé aloïne et qui a été étudié depuis par Stenhouse et par M. Groves (voir ce recueil, 3e série, t. XIX, p. 275 et 305; t. XXI, p. 427, et t. XXXI, p. 367). Lorsqu'on soumet l'aloès de Natal au traitement usité pour obtenir l'aloïne, on obtient un composé cristallisé différent que M. Fluckiger nomme nataloïne. Ce dernier corps se distingue de l'aloïne en ce qu'il ne perd pas d'eau sur l'acide sulfurique, et qu'il ne commence à en fournir que vers 160 degrés alors qu'il se détruit. Sa composition est $C^{68}H^{38}O^{30}$, c'est-à-dire identique à celle de l'aloïne hydratée cristallisée.

La nataloïne est soluble dans l'acide sulfurique concentré en donnant une liqueur que l'eau précipite et qui additionnée d'acide nitrique, de vapeurs nitreuses ou de nitrates, se colore d'abord en vert, puis en rouge et enfin en bleu. La même solution sulfurique se colore en vert pendant un instant quand on l'additionne de chlorate de potasse; elle donne avec le chromate de potasse une coloration bleue magnifique. Oxydée par l'acide azotique, la nataloïne ne donne pas, comme l'aloïne, de l'acide picrique.

La quantité de nataloïne renfermée dans l'aloès de Natal est considérable; aussi cet aloès donne-t-il directement les réactions qui viennent d'être indiquées. Ces dernières permettent donc de le distinguer des aloès du Cap, des Barbades et de Zanzibar.

---

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 198.
(2) *Archiv für Pharmacie*, t. CXCIX, p. 11.

D'après l'auteur, l'aloès de Zanzibar contient un principe cristallisé différent de l'aloïne et de la nataloïne.

Sur un glucoside du Melampyrum arvense; par MM. H. Ludwig et H. Muller (1). — Les auteurs épuisent par l'alcool concentré les graines de Melampyrum arvense, évaporent la solution, reprennent par l'eau le résidu, évaporent de nouveau après filtration et traitent le produit sec par quinze fois son poids d'eau additionnée de volumes égaux d'alcool et d'éther ; après avoir chassé l'éther et une partie de l'alcool par la distillation, ils abandonnent sur de l'acide sulfurique la liqueur obtenue. Après quelque temps, ils obtiennent une masse mamelonnée formée de petites aiguilles brunes qu'ils purifient par cristallisation dans l'alcool absolu. Le composé ainsi préparé serait un glucoside nouveau présentant avec la rhinantine de grandes analogies.

Sur les dérivés de la butyrone; par M. C. A. Kurtz (2). — On sait depuis les travaux de M. Friedel que l'acétone normale fournit un certain nombre de dérivés intéressants dont le plus important est l'alcool isopropylique. M. Kurtz a reproduit les mêmes réactions avec une autre acétone, la butyrone, $C^{14}H^{14}O^{2}$, obtenue par la distillation du butyrate de chaux.

La butyrone dont il a fait usage bouillait à 144 degrés ; oxydée par l'acide chromique, elle a fourni des acides propionique et butyrique.

L'action de l'hydrogène naissant sur ce corps a donné lieu à la production d'un iso-alcool correspondant à l'alcool isopropylique. Il suffit d'additionner d'eau la butyrone, et d'y projeter peu à peu des fragments de sodium pour produire l'alcool en question. On rectifie sur du sodium pour enlever les dernières portions d'eau, puis on soumet le produit à la distillation fractionnée : il passe d'abord vers 150 degrés un liquide assez abondant, puis vers 260 degrés une huile qui se solidifie par le refroidissement. La portion volatile traitée à part distille entre

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 205.
(2) *Archiv. für Pharmacie*, t. CXCIX, p. 6.

potasse, se transforme en acide malonique et en ammoniaque. C'est là une réaction classique.

$$C^4H^3ClO^4 + K(C^2Az) = KCl + C^4H^3(C^2Az)O^4$$
Ac. chloracétique. Ac. cyanacétique

$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + KO,HO + H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^3KO^8$$
Ac. cyanacétique. Malonate de potasse.

L'auteur a cherché à produire les mêmes réactions en partant de l'acide dichloracétique. Il a préparé de l'éther dichloracétique et l'a chauffé en solution alcoolique avec du cyanure de potassium. Après avoir maintenu le tout au bain-marie jusqu'à cessation de tout dégagement d'acide cyanhydrique, il a laissé refroidir, a séparé le chlorure de potassium par filtration, et la plus grande partie de l'alcool par distillation. Le résidu agité avec de l'éther a cédé à celui-ci un liquide sirupeux, cristallisable au bout de peu de temps. La partie insoluble dans l'éther a été additionnée d'acide sulfurique, puis traitée de nouveau par l'éther; celui-ci a dissous alors le même acide cristallisable.

Le produit obtenu par l'éther a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool et dans l'eau : il est alors incolore et sans saveur, neutre, fusible à 190 degrés, très-soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans l'eau chaude qui le laisse cristalliser par le refroidissement. C'est l'*acide dicyanacétique*.

$$C^4H^2Cl^2O^4 + 2KC^2Az = C^4H^2(C^2Az)^2O^4 + 2KCl$$
Ac. dichloracétique. Ac. dicyanacétique.

Traité par la potasse, il dégage de l'ammoniaque. Toutefois l'auteur n'a pu obtenir l'acide $C^8H^4O^{12}$ qui doit se former dans cette réaction :

$$C^4H^2(C^2Az)^2O^4 + 2KO.HO + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^2K^2O^{12};$$

il a cependant constaté avec les produits obtenus certaines réactions qui rappellent celles de l'acide malonique.

Le second traitement à l'éther, après réaction de l'acide sulfurique sur le mélange, a donné les acides oxalique et glycolique.

JUNGFLEISCH.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

1284 — Paris. — Imprimerie GUSSET et Cᵉ, rue Racine, 26.

Note sur l'action exercée à la température rouge par le charbon et par le fer sur l'acide carbonique; par M. Dumas.

Peu de temps après la découverte de l'oxyde de carbone, par Priestley, la constitution de ce gaz était mise en évidence par Cruishanks, d'une part, et de l'autre par Clément et Desormes. Cependant Berthollet soutenait que ce nouveau gaz inflammable contenait de l'hydrogène, associé au carbone et à l'oxygène.

Aujourd'hui, ce n'est plus la nature de l'oxyde de carbone qui est mise en cause; elle a été trop bien démontrée par la comparaison des densités de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone lui-même, ainsi que par la conversion de ce dernier gaz en acide carbonique, opérée sur une grande échelle, avec une extrême précision par M. Stas, pour qu'elle ne laisse prise à aucune objection.

M. Dubrunfaut, pour contester le mode de génération de l'oxyde de carbone, n'en est pas moins conduit, ainsi que Berthollet, à considérer l'hydrogène comme indispensable à sa formation. D'après lui, l'acide carbonique sec ne pourrait être converti en oxyde de carbone par le charbon sec. Cette action exigerait que l'acide carbonique fût humide ou que le charbon contînt de l'eau, et la présence de la vapeur d'eau serait nécessaire pour déterminer la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone.

Pour Berthollet, l'hydrogène entrait, comme matière, dans la composition même de l'oxyde de carbone; pour M. Dubrunfaut, c'est par sa présence qu'il décide la production de ce gaz, comme excitateur.

Depuis que les chimistes, à l'exemple de Berzélius, ont admis les actions de contact, et qu'on a vu quelquefois des traces d'une substance convenablement choisie déterminer des réactions profondes sur d'autres produits pris en quantités considérables, on est disposé à faire intervenir souvent ce mode mystérieux d'action chimique.

Il n'est pas facile, *à priori*, de repousser ces interventions.

Pourquoi, en effet, une trace d'oxygène serait-elle nécessaire quand il s'agit de décomposer l'oxyde de carbone au moyen du fer, et pourquoi une trace d'hydrogène ne le serait-elle pas, lorsqu'il s'agit de convertir l'acide carbonique en oxyde de carbone au moyen du charbon ?

Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que de telles questions soient posées. Seulement, on aimerait qu'elles le fussent toujours après avoir consulté l'expérience. En tout cas, il n'est pas bon que, le doute continuant à peser longtemps sur des sujets de cet ordre, on soit amené à considérer, peu à peu, comme incertaines les vues fondamentales sur lesquelles repose l'édifice construit par Lavoisier.

Après avoir démontré, par une série d'expériences sur la combustion du graphite sec et privé d'hydrogène, dans l'oxygène absolument sec, que la formation de l'acide carbonique a lieu dans ces conditions, contrairement à l'opinion de M. Dubrunfaut, je me suis proposé de contrôler à son tour la seconde des propositions émises par cet habile chimiste, savoir : que l'acide carbonique ne peut pas être converti en oxyde de carbone par le charbon, sans le concours de l'hydrogène ou de l'eau.

J'ai mis un intérêt particulier à éclairer cette question. L'oxyde de carbone m'a toujours occupé. J'y voyais le lien entre la chimie organique et la chimie minérale, lorsque j'introduisais l'emploi du gaz chloro-carbonique dans la synthèse des combinaisons organiques. C'est dans mon laboratoire que M. Leblanc découvrit les propriétés vénéneuses si extraordinaires de l'oxyde de carbone, devenu l'un des moyens les plus puissants pour l'analyse des gaz du sang. Je démontrais, dans mes cours publics : 1° que l'acide carbonique peut être converti en oxyde de carbone par le charbon ; 2° que l'eau peut être transformée par le charbon en oxyde de carbone et en hydrogène ; 3° que les gaz produits par l'une ou l'autre de ces réactions se comportent à volumes égaux, comme sources de chaleur, à la manière de l'hydrogène pur. Ajoutant, à cet effet, au gaz oxyde de carbone, provenant de la décomposition de l'acide carbonique ; au mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène produit par la décomposition de l'eau ; enfin, à l'hydro-

gène lui-même, la moitié de leur volume d'oxygène, je démontrais que les flammes provenant de ces trois sources de chaleur pouvaient fondre également le platine. J'appelais en conséquence l'attention des industries pyrotechniques sur l'emploi de ces gaz, qui offraient le moyen d'utiliser pour les températures les plus hautes les combustibles les plus pauvres, et de régulariser l'emploi de tous ceux dont nous disposons.

L'invention du four Siémens a réalisé toutes ces prévisions, et lorsqu'on voit son adoption, déjà fort étendue, devenir l'occasion de grands profits, tout en améliorant la qualité des produits et le sort des ouvriers, on s'étonne qu'il puisse rester encore des doutes sur les circonstances relatives à cette transformation par le charbon de l'acide carbonique en oxyde de carbone, dont le rôle est devenu si important.

Cependant, si l'on remonte aux premiers travaux dont l'oxyde de carbone a été l'objet, on trouve que l'expérience sur laquelle on s'appuie pour professer ce point de doctrine chimique, a été effectuée par Cruishanks et par Clément et Desormes au moyen de deux vessies placées aux deux bouts d'un tube en fer ou en terre chauffé au rouge, à l'aide desquelles on forçait le gaz acide carbonique, passant alternativement de l'une à l'autre, à subir l'action du charbon contenu dans le tube.

Dans cette expérience un peu primitive, l'acide carbonique employé était humide; le charbon l'était également et contenait certainement de l'hydrogène combiné. Elle ne permettait donc pas de trancher ni l'une ni l'autre des deux questions suivantes: 1° le charbon décompose-t-il l'acide carbonique absolument sec? 2° L'acide carbonique peut-il être entièrement converti par le charbon en oxyde de carbone?

J'ai mis à profit de nouveau pour les résoudre des appareils que les laboratoires de l'École centrale possèdent.

L'acide carbonique était produit par l'acide chlorhydrique et le marbre blanc, au moyen d'un appareil à dégagement constant pouvant fonctionner pendant plus de huit jours sans interruption. Le gaz traversait un premier vase plein de bicarbonate de soude pour le dépouiller de toute vapeur d'acide chlorhydrique. Un second vase plein de chlorure de calcium

menu commençait sa dessiccation. Cinq tubes en U, présentant un développement de 2^m,50, pleins de pierre ponce à gros grains mouillée d'acide sulfurique concentré, achevaient la dessiccation du gaz.

Le charbon que renfermait le tube de porcelaine était un charbon de bois léger, criblé à gros grains, chauffé au rouge blanc dans un creuset enveloppé de poussier, et mis en place encore très-chaud. Deux tampons d'amiante le maintenaient dans le tube.

Les gaz sortant du tube de porcelaine étaient recueillis sur le mercure.

Je me suis assuré que le gaz acide carbonique n'entraînait pas trace d'acide chlorhydrique, en le faisant passer dans un appareil à boules, contenant de l'acide sulfurique concentré, tenant du sulfate d'argent en dissolution. Je n'ai pas aperçu la formation de la moindre trace de chlorure d'argent, même après deux ou trois jours de service de l'appareil.

Comme il s'agissait de s'assurer que les gaz sortant de l'appareil seraient entièrement absorbables, l'acide carbonique par la potasse, l'oxyde de carbone par la dissolution de protochlorure de cuivre, j'ai cherché si les agents employés ne pouvaient pas fournir quelques traces de gaz non absorbables par ces deux réactifs.

L'acide chlorhydrique liquide, par exemple, ne pouvait-il pas contenir de l'air qui se répandrait dans l'acide carbonique auquel il aurait donné naissance? Pour répondre à cette question, qui intéresse une foule d'expériences où l'acide carbonique produit par son intermédiaire intervient, j'ai fait bouillir dans un ballon l'acide chlorhydrique liquide, comme s'il s'agissait d'extraire et de doser l'air de l'eau. 405 centimètres cubes d'acide ont fourni 4^{cc},6 d'air par une ébullition prolongée.

100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique liquide peuvent donc abandonner 1^{cc},15 d'air à l'acide carbonique qu'ils produisent, dont la quantité s'élève à 10,000 centimètres cubes et correspond à 20,000 centimètres cubes d'oxyde de carbone.

L'air fourni par l'acide chlorhydrique forme donc à peu

près 1/20,000 du volume total du gaz sortant du tube de porcelaine et constitue une quantité inappréciable.

Le marbre blanc le mieux choisi, le plus compacte, ne contiendrait-il pas de l'air emprisonné dans quelques cavités accidentelles, et qui s'en échapperait au moment de sa dissolution par les acides? La quantité en serait très-faible, très-variable, et généralement négligeable, sans doute; mais, pour des expériences de la nature de celles que j'avais à poursuivre, il était nécessaire d'en tenir compte, s'il y avait lieu.

Or, l'acide carbonique sortant de l'appareil, avant que le tube de porcelaine eût été chauffé, était entièrement absorbable par la potasse. 100 centimètres cubes laissaient comme résidu une bulle de la grosseur d'une tête d'épingle, de l'ordre des millionnièmes, relativement au volume total du gaz. Celle-ci provenait même probablement d'une trace d'air expulsé de la dissolution de potasse employée pour absorber l'acide carbonique. En tout cas, il était impossible d'en apprécier la nature ou le volume.

Ces précautions ne sembleront point exagérées, puisque la moindre trace d'oxygène détermine la décomposition de l'oxyde de carbone par le fer et le dépôt du charbon en quantités considérables sur ce métal qui n'agit point sur l'oxyde de carbone pur.

Je ne considérais donc pas, pour mon compte, comme une pensée vaine et qu'on devait rejeter sans examen, cette assertion que des traces de vapeur d'eau pourraient être nécessaires à la combustion du charbon. Je connais les difficultés qu'on rencontre dans toute expérience précise, et je sais aussi qu'il ne faut pas repousser une vue nouvelle, par ce seul motif qu'elle dérange les habitudes de notre esprit.

L'acide carbonique circulant dans mes appareils étant pur et sec, j'ai porté au rouge cerise clair la température du tube de porcelaine contenant le charbon. Un courant lent d'acide carbonique étant dirigé au travers du tube, j'ai laissé perdre quelques litres de gaz avant de recueillir celui que je destinais aux analyses. En voici les résultats :

	I.	II.	III.	IV.	V.	I.
Acide carbonique.	0	0	0	2	3	12
Oxyde de carbone. . . .	56	124	119	68,5	116	105,8
Gaz non absorbable et inflammable.	1	1	1	0,5	1	0,2
	57	125	120	71,0	120	118,0

Tant que le charbon s'est trouvé en quantité suffisante, l'acide carbonique a donc été complétement décomposé ; mais à la fin de l'expérience, il s'était produit des chemins par lesquels l'acide carbonique pouvait s'écouler sans rencontrer le charbon nécessaire à la formation de l'oxyde de carbone, et il en passait des quantités de plus en plus notables.

D'un autre côté, les traces d'eau retenues par le charbon, malgré tous les soins apportés dans le chargement du tube, ont donné successivement 1 centième, 1/2 centième, 1/4 de centième d'hydrogène, proportions décroissantes, sans qu'on ait pu arriver à faire disparaître complétement ce gaz. J'avais prévu ce résultat, et toutes les dispositions étaient prises en conséquence. Je savais depuis longtemps qu'on ne parvient à priver le charbon d'hydrogène ou de l'eau qu'à l'aide du chlore, à la chaleur rouge.

Le tube de porcelaine étant rempli de charbon avec les mêmes soins que dans la première expérience, on l'a chauffé au rouge, et l'on a dirigé dans son intérieur un courant de chlore sec pendant toute une journée. Il s'est dégagé des vapeurs abondantes d'acide chlorhydrique, accompagnées de chlorure de silicium, de chlorure de fer et de chlorure de potassium.

On a balayé l'appareil refroidi, au moyen d'un courant d'acide carbonique sec, et l'on a élevé la température au rouge cerise clair. Il s'est dégagé pendant quelque temps encore des vapeurs soit d'acide chlorhydrique, soit des chlorures désignés plus haut. Lorsqu'elles ont cessé de paraître, on a recueilli les gaz dont voici l'analyse :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acide carbonique. . .	3	0	2,7	trace.	trace.
Oxyde de carbone. . .	78	61	89,9	51,9	67,9
Gaz non absorbable. .	1	1	0,3	0,1	0,1
	82	62	92,0	52,0	68,0

L'expérience répétée dans les mêmes conditions, on a obtenu les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide carbonique...	0,0	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	4,6	9,9
Oxyde de carbone...	94,4	94,5	97,6	96,3	99,5	188,0	95,4	90,1
Gaz non absorbable.	2,8	0,8	0,4	0,2	0,1	traces inappr.	traces inappr.	traces inappr.
	97,2	95,5	95,5	96,5	100,0	188,0	100,0	100,0

Ces résultats démontrent que, au début de l'opération, il se dégage encore quelques traces d'un gaz non absorbable par la potasse ou par le protochlorure de cuivre. A la fin ce gaz a disparu. Mais, à mesure que le charbon se brûle, on voit reparaître l'acide carbonique, qui échappe à l'action du charbon.

Deux points demeurent donc acquis : le premier, c'est que le charbon, absolument dépouillé d'hydrogène et d'eau par l'action du chlore, transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone ; le second, c'est que la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone est totale, à la température du rouge cerise clair, quand les circonstances sont favorables, c'est-à-dire quand il y a excès de charbon et que le courant est lent.

L'acide carbonique exerce-t-il la même action sur le fer? Il n'est pas nécessaire d'expliquer par quelles raisons on a été conduit à poursuivre cette recherche. Le fer et l'acide carbonique se trouvent si souvent en présence à une température élevée qu'on a besoin de savoir avec certitude dans quelles limites ils peuvent réagir l'un sur l'autre pour des conditions déterminées.

J'ai porté à la même température que dans les expériences précédentes un tube en porcelaine rempli de tournure de fer, et j'y ai fait passer : 1° un courant d'air pour oxyder la surface du métal et pour brûler toutes les poussières ou graisses adhérentes ; 2° un courant d'hydrogène sec pour réduire le métal oxydé ; 3° un courant très-lent d'acide carbonique pur et sec obtenu au moyen de l'appareil décrit plus haut.

N'ayant pas réalisé de la sorte la décomposition totale de l'acide carbonique, j'ai supposé que les surfaces métalliques étaient insuffisantes, et j'ai repris l'expérience, après avoir

rempli au moyen de grosse limaille de fer tous les vides laissés par la tournure. L'ensemble a été soumis de nouveau au rouge vif, à l'action de l'air, à celle de l'hydrogène sec et, en dernier lieu, à celle de l'acide carbonique sec et pur.

Voici les résultats de ces deux expériences :

Tournure de fer seule.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acide carbonique. . . .	36	28	32,5	30,9	35,3
Oxyde de carbone. . .	48	59	67,0	66,0	62,0
Résidu inabsorbable.. .	2	1	0,5	0,1	0,2
	86	88	100,0	97,0	97,5

Tournure et limaille de fer.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Acide carbonique.. . .	35	38,5	29,5	31,6	35,0	34	42,9
Oxyde de carbone.. . .	88	70,0	78,0	77,0	64,9	99	74,0
Résidu inabsorbable.. .	perdu	0,5	0 5	0,6	0,1	perdu	0,3
	123	109,0	108,0	109,0	100,0	133	117,0

Sans rien changer à l'appareil, on a fait passer dans le tube successivement, encore une fois à la chaleur rouge presque blanc, l'air, l'hydrogène sec et l'acide carbonique pur et sec; voici les résultats de cette dernière épreuve :

Tournure et limaille de fer.

	I.	II	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide carbonique. .	20	48	43,0	36,7	20,9	45,0	26,8	42,0
Oxyde de carbone. .	101	85	82,5	89.0	95,0	94,9	83,0	82,9
Gaz non absorbable.	1	1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
	122	134	126,0	126,0	116,0	140,0	110,0	125,0

Il résulte de ces trois séries d'expériences qu'un courant même très-lent d'acide carbonique passant sur le fer à une température voisine du rouge blanc n'est pas converti tout entier en oxyde de carbone. Pour 100 volumes d'acide carbonique employé, il en échappe au moins 30 volumes, et quelquefois près de 50 à la décomposition. En tout cas, la proportion varie d'un essai à l'autre.

Je n'ai pas pu réduire à des quantités inappréciables, comme c'est le cas pour le charbon, la proportion de gaz inabsorbable. Elle est restée assez constamment égale au 1/1000 ou au 1/1500

du volume total du gaz. Je ne m'étais pas préparé à recueillir ce gaz en quantité assez notable pour en faire une analyse, et je laisse à décider plus tard s'il faut y voir de l'azote ou de l'hydrogène condensés par le fer et abandonnés au moment de son oxydation, ou même de l'oxygène provenant de la dissolution de l'acide carbonique. Les premiers résidus m'ont paru combustibles; les derniers m'ont semblé privés de cette propriété et partiellement absorbables par les pyrogallates alcalins. Mais sur des quantités aussi faibles, du volume d'une lentille, il reste toujours quelque incertitude.

Tandis que l'acide carbonique pur et sec est converti tout entier par le charbon en oxyde de carbone, le fer ne ramème donc point à cet état la totalité de l'acide carbonique à la même température.

La différence entre l'action du fer et celle du charbon s'explique tout naturellement, si l'on y voit un effet de l'affinité. Elle s'explique aussi quand on y voit une conséquence de la dissociation des composés par la chaleur. En effet, l'acide carbonique, se séparant par la châleur en oxyde de carbone et oxygène en présence du charbon, trouve dans celui-ci l'élément nécessaire pour convertir l'oxygène en oxyde de carbone. Avec le fer, au contraire, l'oxyde de fer formé tend à reproduire l'acide carbonique, en agissant sur une portion de l'oxyde de carbone, et donne naissance à des mélanges variables des deux gaz. Pour fixer les limites de cette dernière réaction, il aurait fallu maintenir l'acide carbonique à une température fixe, longtemps en contact avec le fer, et non le diriger sur lui sous forme d'un courant. Mais je n'avais pas en vue une étude qu'il appartient au laboratoire de notre confrère M. Henri Sainte-Claire Deville d'accomplir.

En résumé, il résulte de ces expériences :

Qu'au point de vue de la doctrine, on peut enseigner avec certitude :

1° Que l'acide carbonique absolument sec, en passant sur le charbon entièrement privé d'hydrogène, se convertit, à la chaleur du rouge cerise clair, en oxyde de carbone;

2° Que, si le charbon est en excès, l'acide carbonique dis-

paraît tout entier, remplacé par de l'oxyde de carbone parfaitement pur;

Qu'au point de vue des applications, il convient de noter :

3° Que le charbon de bois le plus énergiquement chauffé retient de l'hydrogène ou de l'eau qu'il ne perd que sous l'influence prolongée du chlore à la chaleur rouge;

4° Que le charbon qui n'a pas subi le traitement par le chlore, étant employé à convertir l'acide carbonique en oxyde de carbone, fournit toujours un gaz accompagné de quelques traces d'hydrogène;

5° Qu'un courant lent d'acide carbonique sec est partiellement converti par le fer, chauffé au rouge cerise clair, en oxyde de carbone, une proportion considérable d'acide carbonique restant toutefois inaltérée ou se trouvant régénérée.

Sur les ferments appartenant au groupe de la diastase; par M. Dumas.

Quoique je me propose de présenter à l'Académie un travail spécial sur les ferments non reproductibles, appartenant au type de la diastase, je lui demande la permission de constater à leur sujet quelques faits nouveaux et peut-être très-importants.

Je n'ai pas voulu donner, à l'occasion de la fermentation alcoolique, des détails relatifs à l'action du borax sur la levûre. Ils méritaient une place à part.

La solution de borax coagule la levûre de bière, et le liquide qui surnage n'intervertit pas le sucre de canne, comme le ferait l'eau de levûre.

La solution de borax dissout les membranes albuminoïdes, celles, par exemple, qui se séparent du blanc d'œuf qu'on délaye dans l'eau.

a. J'ai reconnu qu'une solution de borax neutralise l'action de l'eau de levûre sur le sucre de canne. Si l'on place de l'eau sucrée et de l'eau de levûre dans un tube, et de l'eau sucrée ...c de l'eau de levûre et une solution de borax dans un second

tube, le premier offrira bientôt des signes d'interversion, le second n'en manifestera point.

b. Le borax neutralise aussi l'action de la synaptase. On sait que l'amande amère contient de l'amygdaline et que l'amande douce renferme de la synaptase qui, mêlée à l'amygdaline, produit l'essence d'amandes amères accompagnée d'acide prussique. Il suffit de délayer d'une part la farine d'amandes douces avec de l'eau pure, de l'autre avec une solution de borax, et d'ajouter de l'amygdaline aux deux liquides, pour voir bientôt apparaître des différences caractéristiques. Avec l'eau pure, l'odeur d'huile d'amandes amères se manifeste et va croissant; la présence de l'acide prussique devient de plus en plus sensible par la formation du bleu de Prusse. Avec la dissolution de borax, on ne perçoit rien de pareil, ni odeur d'essence d'amandes amères, ni formation de bleu de Prusse.

c. Le borax neutralise l'action de la diastase. Si l'on met dans quatre tubes de l'eau et de la fécule de pomme de terre, et qu'on les maintienne à 70 degrés, le premier sans addition, le deuxième avec addition de borax, le troisième avec addition de diastase, le quatrième, enfin, avec addition de diastase et de borax à la fois, on constate qu'après quelques heures le premier et le deuxième ne renferment pas de glucose. Dès le premier quart d'heure, le troisième en contient déjà beaucoup, et la quantité va toujours en augmentant. Quant au dernier, où la diastase et la borax sont réunis, la conversion de la fécule en glucose ne s'opère pas.

d. Le malt délayé dans l'eau fournit bientôt des quantités abondantes de glucose, si l'on chauffe à 70 degrès; mais l'addition du borax arrête cette action. Avec le malt, l'eau et le borax, on observe seulement l'effet dû à la présence de quelques traces de glucose probablement préexistantes dans le malt.

e. Le borax trouble aussi l'action de la myrosine. La farine de moutarde noire, délayée dans l'eau froide, exhale presque immédiatement l'odeur de l'essence de moutarde, et l'effet produit va croissant. Délayée dans une dissolution de borax, l'odeur que répand la farine de moutarde elle-même, et qui est due à une trace d'essence toute formée qu'elle contient, se fait

bien sentir; mais elle n'augmente pas et rien ne rappelle l'effet connu de l'eau sur la moutarde et l'abondante production de vapeurs irritantes qu'elle y fait apparaître.

Ainsi, le borax, par une propriété aussi étrange qu'imprévue, neutralise l'eau de la levûre, la synaptase, la diastase et la myrosine. Je ferai connaître ses effets sur la pepsine et les conséquences de ces réactions curieuses pour la théorie de ces ferments, bien différents de la levûre de bière et de ses analogues. D'autres conséquences se déduisent de ces propriétés singulières du borax, qui pourrait bien exercer sur quelques virus l'étrange action qu'il exerce sur les diastases.

Mélange détonant du nitrate de potasse et de l'acétate de soude; par M. Violette.

Un accident de laboratoire vient de me faire connaître la singulière réaction du nitrate de potasse et de l'acétate de soude, qui, sous l'influence de la chaleur, constituent un mélange détonant avec la violence de la poudre à feu. Voici le fait : à la suite de recherches relatives à une sorte de monographie du salpêtre, j'eus à chauffer modérément, dans une petite fiole, quelques grammes de nitrate de soude et quelques grammes d'acétate de soude, l'un et l'autre préalablement fondus et anhydres. Les deux sels fondirent en un liquide incolore et transparent, puis laissèrent dégager quelques bulles gazeuses; à ce moment une violente explosion, avec lumière et fumée, fit tout disparaître, et les débris de la fiole furent projetés dans le laboratoire, en brisant diverses verreries. J'échappai heureusement aux éclats; mais, sourcils et cils furent brûlés et l'œil légèrement atteint par la flamme. Une nouvelle combinaison entre les éléments des sels avait eu lieu subitement, combinaison toute gazeuse, avec léger résidu de carbonates alcalins. L'étude expérimentale de ce fait, que je crois nouveau, fait l'objet de ce mémoire.

Dans une petite capsule en platine je fonds, à une douce chaleur, un gramme de nitrate de potasse; ce sel fondu, j'y ajoute un gramme d'acétate de soude préalablement fondu; celui-

ci fond rapidement. A la chaleur de 300 degrés environ, maintenue constante, le liquide fondu reste fluide, transparent, sans altération, aussi longtemps que la température reste constante; mais si celle-ci est poussée un peu au delà, vers 350 degrés, une légère ébullition se manifeste, et à l'instant l'explosion a lieu, avec bruit, lumière, fumée, absolument comme il arrive dans la déflagration de la poudre à feu. La capsule ne contient plus qu'un très-léger résidu de carbonates alcalins.

Si, pendant que les deux sels sont maintenus en fusion tranquille, en modérant convenablement la température à 300 degrés, on plonge dans le liquide un petit corps en ignition sans flamme, l'extrémité d'une allumette de bois ou celle d'un fil de coton, l'explosion a lieu aussitôt.

Si, lorsque les sels sont suffisamment fondus, on les coule sur un corps froid, on obtient, après refroidissement, une substance blanche, dure, cassante, assez hygrométrique. Elle est plus fusible que le nitrate de potasse. Étant fondue, elle détone violemment comme de la poudre, ainsi que je l'ai dit plus haut. A l'état solide elle ne brûle pas au contact d'un corps en ignition; toutefois, concassée en grains fins et mise dans un petit cornet en fort papier, avec étoupille ordinaire placée au centre, si l'on met le feu à l'étoupille, le tout s'enflamme en fusant violemment avec bruit et vive lumière; il est évident que la déflagration n'a lieu qu'autant que les parties fondent successivement par la chaleur développée.

La propriété explosive du mélange de nitrate de potasse et d'acétate n'a lieu que lorsque ces sels sont en proportions convenables. J'ai trouvé, par expérience, que les mélanges explosifs étaient compris depuis 100 p. de nitrate et 100 p. d'acétate, jusqu'à 100 p. de nitrate et 50 p. d'acétate.

Le mélange le plus violent, le plus explosif, est de:

Nitrate de potasse fondu..........	100
Acétate de soude fondu...........	60

C'est une véritable poudre à feu pour la violence et l'instantanéité de l'explosion.

Si le nitrate est en excès, la déflagration n'a pas lieu; c'est une fusée partielle et de courte durée; si l'acétate domine, le

mélange prend feu et brûle lentement comme du bois léger.

Le mélange de nitrate de soude et d'acétate de potasse a les mêmes propriétés explosives, mais il est plus hygrométrique. J'ai toujours opéré avec du nitrate et de l'acétate préalablement fondus ; je prépare l'acétate de soude en précipitant l'acétate de plomb par le carbonate de soude.

Le mélange du nitrate de potasse avec quelques autres acétates de cuivre, de baryte, ne m'a pas donné de produit explosif.

Le fait chimique de l'explosibilité du mélange de nitrate et d'acétate de soude et de potasse étant maintenant connu et acquis à la science, que faire de ce nouveau produit ? J'ai fait à ce sujet quelques recherches expérimentales, mais ces essais ne font que tracer la voie nouvelle dans laquelle on pourra peut-être utilement s'engager.

Sur le partage d'une base entre plusieurs acides dans les dissolutions (acides monobasiques) ; par M. Berthelot.

1. Étant donnée une base alcaline en présence de deux acides, les trois corps dissous dans une grande quantité d'eau, on peut se demander quel sera l'état réel des combinaisons dans la liqueur. J'ai entrepris l'étude de cette question par deux méthodes très-différentes, l'une fondée sur le partage d'un corps entre deux dissolvants (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXVII, p. 433), l'autre sur la mesure de la chaleur dégagée dans la réaction d'un acide sur le sel formé par l'autre acide. Les résultats obtenus par ces deux méthodes s'accordent entre eux et tendent à établir que les réactions opérées dans les dissolutions sont les mêmes en principe (sauf les réactions consécutives exercées par l'eau) que les réactions opérées entre les corps anhydres, à la même température ; ces dernières, d'ailleurs, sont déterminées par le signe des effets thermiques, pourvu que l'on rapporte les corps correspondants à des états physiques comparables.

2. Soit d'abord le cas le plus simple, celui de deux acides

monobasiques, c'est-à-dire tels que chacun d'eux ne puisse former, en présence de l'eau, qu'un seul composé avec une base alcaline : l'acide qui peut dégager de la chaleur en décomposant le sel neutre antagoniste est celui qui demeure uni à la base. Dans tous les cas connus, le dégagement de chaleur observé en l'absence de l'eau subsiste dans l'état de dissolution, ce qui rend inutile jusqu'à présent toute distinction entre l'état anhydre et l'état dissous.

Citons par exemple les acides azotique et acétique, mis en présence de la soude à équivalents égaux,

$$\left.\begin{array}{llr} & \text{équiv. lit.} \qquad\qquad \text{équiv. lit.} & \text{cal.} \\ C^4H^3NaO^4 & (1 = 2) + AzO^6H(1 = 2)\ldots & +\ 0{,}45 \\ AzO^6Na & (1 = 2) + C^4H^4O^4(1 = 2)\ldots & -\ 0{,}06 \end{array}\right\} + 0{,}51 = N - N.$$

On voit, d'une part, que l'acide azotique étendu, en agissant sur la soude dissoute, dégage $+0^{cal},51$ de plus que l'acide acétique ; et, d'autre part, que l'acide azotique, en agissant sur l'acétate de soude dégage $+0^{cal},46$, chiffre presque identique avec le précédent, et qui semble n'en différer que par la petite quantité de chaleur absorbée en raison de la dilution plus grande de l'azotate de soude. L'acide acétique et l'azotate de soude, au contraire, ne donnent pas lieu à des effets thermiques susceptibles d'être distingués de la simple dilution des liqueurs séparées, laquelle absorberait — 0,09 environ.

Ainsi l'acide azotique déplace entièrement ou à peu près l'acide acétique dans les acétates dissous, et ce phénomène est exothermique. Or le dégagement de chaleur aurait lieu également en l'absence de l'eau, comme il résulte des chiffres suivants :

AzO^6H + eau (Hess, Thomsen).......	+ 7,6
Son action sur NaO dissoute, j'ai trouvé..	+ 13,7
Séparation de AzO^6Na (1)...........	+ 4,6
	+ 25,9

---

(1) J'ai trouve :

AzO^6Na : 1 partie + 50 parties eau........	— 4,66
1 partie + 25 parties eau.......	— 4,48
$C^4H^3NaO^4$: 1 partie + 50 parties eau......	+ 3,83
$C^4H^3NaO^4 + 6HO$: 1 partie + 50 parties eau.	— 4,58
1 partie + 25 parties eau.	— 4,56

$C^4H^4O^4$ + eau, j'ai trouvé.	+ 0,4
Son action sur NaO dissoute.	+ 13,3
Séparation de $C^4H^3NaO^4$.	— 3,8
	+ 9,9

Le déplacement de $C^4H^4O^4$ par AzO^6H dégage donc, en l'absence de l'eau, + 16,0.

La formation de l'acétate de soude hydraté, $C^4H^3NaO^4 + 6HO$, en supposant l'existence de ce sel dans les dissolutions, ne peut changer le signe du phénomène évalué depuis les corps anhydres, car elle dégage seulement + 8,40. Du reste, aucun fait, à ma connaissance, n'indique l'intervention des hydrates salins dans les déplacements réciproques des acides dissous.

3. Mettons encore l'acide chlorhydrique et l'acide acétique en présence de la soude. Le calcul montre que la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétate de soude doit dégager de la chaleur, qu'il s'agisse des corps anhydres ou des corps dissous. En effet, en présence d'une grande quantité d'eau, l'acide chlorhydrique étendu dégage + $0^{cal},46$ de plus que l'acide acétique en s'unissant avec la soude. Pour les corps anhydres, la différence est plus grande encore :

HCl + eau (Berthelot et Louguinine) . . .	+ 17,4
Union avec NaO dissoute, j'ai trouvé. . . .	+ 13,7
Séparation de NaCl anhydre (2).	+ 1,1
	+ 32,2

Ce chiffre l'emporte sur + 9,9, et il l'emporterait encore si l'on rapportait la réaction à l'acide chlorhydrique liquéfié, comme je pense qu'il conviendrait de le faire pour rendre les états des acides acétique et chlorhydrique comparables. En effet, cette liquéfaction, d'après les analogies, dégagerait 6 à 8,000 calories, ce qui ramènerait la formation du chlorure

---

Ces derniers chiffres prouvent que la réaction

$C^4H^3NaO^4 + 6HO = C^4H^3NaO^4, 6HO$ dégage. . . + 8,40

Ces chiffres sont corrigés des chaleurs spécifiques des dissolutions.

(2) J'ai trouvé :

NaCl :	1 p. + 50 p. eau.	— 1,08
	1 p. + 25 p.	— 1,00

valeurs concordantes avec celles de Rudberg, Chodnew et Graham.

de sodium à peu près au même chiffre que celle de l'azotate de soude.

Ainsi l'acide chlorhydrique doit déplacer dans tous les cas l'acide acétique uni à la soude, à la température ordinaire. L'expérience confirme cette prévision. Voici, en effet, les résultats obtenus avec les corps dissous :

$C^4H^3NaO^4$ (1 équiv. = 2 lit.) +	HCl (1 équiv. = 2 lit.)...	+ 0,46	+ 0,46 = N — N.
NaCl (1 = 2) +	$C^4H^4O^4$ (1 = 2)...	+ 0,00	

La chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'acétate de soude dissous est donc égale à la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides par la soude, tandis que l'acide acétique et le chlorure de sodium ne produisent aucun effet thermique appréciable. Je conclus de là que l'acide chlorhydrique déplace entièrement ou à peu près l'acide acétique uni à la soude dans les dissolutions.

Cette conclusion peut être vérifiée par la méthode des deux dissolvants, laquelle indique également un déplaccement complet.

4. Examinons maintenant les réactions produites par les acides polybasiques. Ici les effets sont plus compliqués, parce que ces acides forment avec une même base plusieurs combinaisons, lesquelles subsistent en présence de l'eau, tout en éprouvant parfois une décomposition partielle. J'ai établi l'existence de ces combinaisons multiples dans les dissolutions, ainsi que leur destruction progressive, par mes expériences sur les sels acides, tels que les bisulfates, bioxalates, etc.; je l'ai établie également pour certains sels basiques, tels que les salicylates bibasiques. Je vais maintenant exposer les effets obtenus en mettant en conflit un acide bibasique et un acide monobasique vis-à-vis d'une même base alcaline. Ces effets sont très-divers : tantôt l'acide bibasique est déplacé d'une manière équivalente par l'acide monobasique (acide azotique et carbonates), ce déplacement donnant lieu dans les dissolutions à un dégagement de chaleur; tantôt c'est l'acide bibasique qui déplace entièrement l'acide monobasique, avec dégagement de chaleur (acide sulfurique et acétates), ou avec absorption de chaleur (acide tartrique et acétates); tantôt enfin il y a partage

de la base entre les deux acides, partage variable avec les proportions relatives des corps mis en présence, et qui peut donner lieu soit à un dégagement, soit à une absorption de chaleur, suivant les circonstances (acide chlorhydrique ou azotique et sulfates ou oxalates). Tous ces phénomènes, en apparence contradictoires, peuvent être expliqués par la formation des sels acides et le dégagement de chaleur qui l'accompagne lorsqu'elle a lieu en l'absence de l'eau.

Sur les eaux d'un faubourg de la ville d'Épernay (Marne) en contre-bas du cimetière; par M. Robinet *fils.*

A la suite de l'invasion du 8 septembre 1870, le typhus parvint dans les ambulances de la ville d'Épernay. De nombreux décès se produisirent et l'autorité militaire allemande requit une section du cimetière pour y faire ses inhumations; cet espace concédé se trouvant assez petit, on dut accumuler les cadavres au delà des limites ordinaires. C'est alors que le service de santé de l'armée allemande pour éviter l'infection qu'aurait pu produire cette agglomération de cadavres, employa le chlorure de chaux en grande quantité. Les inhumations se firent avec le plus grand soin, mais n'évitèrent pas l'inconvénient qui fait l'objet de ce travail.

Le cimetière d'Épernay est situé sur un terrain d'alluvion provenant d'un ancien lit de la Marne, reposant sur le banc de craie qui règne dans toute la Champagne, et il est dominé par une hauteur de constitution crayeuse qui repose sur un sol argileux. En contre-bas du cimetière se trouve un faubourg de la ville qui s'alimente d'eau au moyen de puits forés dans le sable et dans la craie sous-jacente.

Après les grandes pluies, les eaux ayant lavé les sables pénètrent dans la craie entraînant avec elles les matières solubles qu'elles rencontrent et de là se rendent dans les puits chargées de matières plus ou moins salubres.

Au mois de septembre 1871 mon attention fut portée vers ce point, par une plainte d'un habitant qui trouvait que l'eau de son puits avait mauvais goût. Je fis immédiatement quelques

recherches hydrotimétriques sur les eaux de la ville et j'arrivai au résultat suivant, qui me fut confirmé par le travail de M. J. Lefort, c'est-à-dire que les produits de la décomposition des cadavres du cimetière étaient entraînés par les eaux qui alimentaient les puits du faubourg.

Ces eaux sont d'un aspect brillant et vif, mais la teinte tire légèrement sur le jaune.

Exposées au soleil, elles se décomposent assez rapidement; les végétations et les navicules y apparaissent en peu de jours. Leur goût est fade et insipide, il ne dénote rien de spécial. Elles sont neutres aux papiers réactifs.

Un litre d'eau évaporé donne 1gr,9550 à 1gr,980 de résidu sec. Ce résidu est d'aspect jaunâtre; si on le brûle, il répand au rouge sombre des vapeurs ammoniacales sensibles en présence d'une baguette de verre trempée dans de l'acide chrorhydrique. Il perd une partie de son poids. Séché, si on le laisse exposé à l'air, il absorbe une assez grande quantité d'eau, signe de la présence d'une assez grande quantité de sels déliquescents.

Voici du reste les chiffres résultant de trois analyses faites à un intervalle de quinze jours chaque. Je donne les moyennes.

L'opération est faite sur un litre d'eau à 15 degrés centigrades.

Chlorure de calcium.	0,3448
Chlorure de magnésium.	0,1752
Chlorure de sodium.	0.0400
Chlorure de potassium.	0,0500
Sulfate de magnésie.	0,4000
Nitrate de potasse.	0,0500
Sulfate de soude.	0,1450
Carbonate de chaux.	0,3200
Sulfate de chaux.	0,1700
Phosphate de chaux.	0,0700
Oxyde de fer.	0,0100
Silice. . . . . }	0,1800
Matières organiques. . . . . }	
Total.	1,9550

Ce résidu de 1gr,955 a donc donné 0gr,1800 de matières organiques mêlées d'un peu de silice dont je n'ai pas déterminé le poids; il était très-faible.

Les chlorures y figurent pour un poids de $0^{gr},6100$, poids énorme. Le sulfate de magnésie y est également très-abondant $0^{gr},400$.

Le phosphate de chaux $0^{gr},0700$ est un chiffre élévé si on le compare aux eaux du pays en général.

Je n'ai donc pas hésité un instant à soupçonner le voisinage du cimetière d'être la cause de l'altération des eaux de cette région, et comme je l'ai dit j'ai été confirmé dans cette idée par les travaux de M. Lefort.

Voulant m'assurer de l'étendue des infiltrations des eaux du cimetière, j'ai opéré sur l'eau d'une rue plus éloignée et j'ai pu constater que cette infiltration se propageait fort loin, mais qu'elle diminuait à mesure qu'on s'éloignait du foyer d'infection.

J'ai fait une nouvelle série d'expériences en opérant sur un litre d'eau à la températnre de $\times$ 15 degrés centigrades.

Le résidu de l'évaporation d'un litre d'eau m'avait donné $1^{gr},290$, et après l'avoir brûlé, il ne restait plus que $1^{gr},215$; j'avais donc détruit $0^{gr},075$ de matières organiques.

En brûlant le résidu j'avais également constaté le dégagement de vapeurs ammoniacales en assez grande abondance.

Cette eau n'a pas de saveur et sa couleur est jaunâtre. Elle est neutre. Cette eau, quoique moins mauvaise que la précédente, peut encore être considérée comme insalubre.

Comme preuve de l'altération des eaux de ce faubourg par le voisinage du cimetière, M. Robinet a analysé les eaux de la concession de la ville, composées d'eau de source et d'eau de rivière.

Il résulte de ces recherches que ces eaux ne contiennent qu'une faible quantité de chlorure, que le sulfate de magnésie y est peu abondant et que la proportion de matière organique est normale. Le chiffre total des matières minérales n'est que de $0^{gr},480$.

Note sur la nature des piqûres blanches qui se développent sur certaines épreuves photographiques; par M. Er. Baudrimont.

Depuis l'invention de la *photographie sur papier*, il est une chose qui n'a cessé de préoccuper ceux qui pratiquent cet art remarquable : c'est de savoir quelle pouvait être la cause qui détermine le développement spontané de certaines *piqûres blanches* qui envahissent quelques épreuves, après un temps plus ou moins prolongé, alors que celles-ci étaient, en apparence, aussi belles que celles qui ne subissent pas ce même genre d'altération.

Ce piqué blanc, qui enlève aux épreuves qui en sont atteintes toute valeur artistique et pécuniaire, fait la désolation des photographes.—Quelle est l'origine, la cause de cette singulière altération? C'est ce qu'on n'avait pas pu établir jusqu'à présent, d'une manière positive. Les photographes l'attribuent à la mauvaise qualité des papiers qu'on leur fournit; ils font dériver surtout ce fâcheux effet de l'action de l'hypochlorite de chaux employé au blanchiment de la pâte de papier et que celui-ci retiendrait quelquefois. Les papetiers se défendent en faisant remarquer d'abord que l'analyse chimique ne peut constater la présence d'aucune trace de ce composé dans les papiers qu'ils livrent à leurs clients. Ils font valoir en outre cette raison péremptoire, que tous les échantillons d'une même fabrication sont loin de présenter ce même inconvénient, de telle façon qu'ils en rejettent la cause sur les photographes eux-mêmes, les accusant d'opérer des lavages insuffisants et de laisser par là, dans leurs épreuves, de l'hyposulfite de soude, sel auquel ils rapportent la cause du piqué blanc dont nous parlons. De là, de part et d'autre, des plaintes, des reproches et souvent même des procès!

Ayant été appelé dernièrement à rechercher quelle pouvait être l'origine de ces piqûres blanches, j'ai dû préalablement faire l'analyse complète des papiers et des colles qui servent à la fabrication des cartes sur lesquelles on fait adhérer les images photographiques. — N'ayant rien trouvé là qui pût ser-

vir à l'explication cherchée, ayant remarqué de plus que les macules étaient à la surface de l'image et non à la face opposée, j'ai fait des recherches directes sur les épreuves altérées elles-mêmes, et j'ai été assez heureux pour pouvoir établir expérimentalement le point de départ de ces taches blanches et pour en démontrer la nature.

Pour cela, j'ai fait naître artificiellement quelques taches sur une épreuve intacte, soit à l'aide de l'hypochlorite de chaux, soit par l'hyposulfite de soude, ou bien encore en employant le cyanure de potassium; puis, après dessiccation, j'ai déposé sur les points décolorés une solution d'azotate d'argent. Or, les macules blanches produites par l'hypochlorite ou par le cyanure n'ont nullement changé de teinte, tandis qu'au contact du sel d'argent, celles que l'hyposulfite avait produites sont devenues très-promptement jaunes, puis brunâtres.

Ayant alors soumis à ce genre d'essai quelques parties d'épreuves photographiques qui s'étaient altérées spontanément, j'ai pu voir à la loupe, qu'en touchant ces macules blanches avec un peu de solution argentique, il se développait peu à peu vers leur centre un point jaunâtre d'abord, puis brun ensuite, qui les envahissait bientôt presque complétement : toutes les taches que j'ai essayées de cette façon ont présenté le même phénomène.

Il résulte donc de ces recherches que *le point de départ du piqué blanc qui se développe sur certaines épreuves photographiques est entièrement dû à la présence de l'hyposulfite de soude* employé à fixer l'image positive. Si le lavage qui suit cette opération est pratiqué d'une manière insuffisante, ou si les épreuves sont séchées entre des papiers buvards ayant servi déjà plusieurs fois et, par conséquent, imprégnés d'hyposulfite, ils en déposent quelques parcelles sur l'image ; elles agissent alors peu à peu sur le sel d'argent qui le constitue et produisent ainsi le genre d'altération dont nous avions à rechercher la cause.

On ne peut donc que recommander instamment aux photographes d'apporter les soins les plus minutieux au lavage et au séchage de leurs épreuves, s'ils veulent éviter les fâcheux résultats dont ils se plaignent depuis si longtemps.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches expérimentales sur l'influence que les changements dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie; par M. P. Bert.

Les faits que j'ai fait connaître jusqu'ici étaient tous relatifs à l'influence des modifications lentes et progressives de la pression barométrique. Je suis loin d'avoir parcouru en entier ce vaste champ d'études, et cependant je désire abandonner un instant la marche logique des idées et des faits, pour appeler l'attention sur les conséquences dangereuses des modifications brusques, lorsqu'elles ont lieu dans le sens de la décompression.

Cette partie de mon travail présente une importance pratique considérable. On sait, en effet, que les ouvriers qui travaillent sous pression aux mines, aux piles de pont; que les plongeurs munis de scaphandres sont exposés, *au moment de la décompression*, à des accidents souvent fort graves. Ce sont de vives douleurs locales, des paraplégies, des paralysies plus étendues encore, parfois même une mort qui peut être soudaine. On a cité une compagnie anglaise qui, dans une seule année, sur vingt-quatre plongeurs, en a perdu dix, dont trois sont morts subitement, et les sept autres après plusieurs mois de paralysie.

Ces phénomènes curieux et redoutables ont reçu, des ingénieurs et des médecins qui les ont observés, les explications les plus variées, et parfois les plus étranges. Mais je n'en connais que deux qui méritent d'être examinées. La première est due à M. le professeur Rameaux, de Strasbourg.

Dans l'opinion du savant physicien, les accidents seraient dus à ce que les gaz normaux du sang (acide carbonique, oxygène, azote) se dissolvant en quantité plus considérable dans ce liquide sous l'influence des hautes pressions, repassent à l'état gazeux lorsque la pression n'est plus que d'une atmosphère, obstruant ainsi le calibre des vaisseaux sanguins, et

faisant courir au patient les mêmes périls qu'une injection d'air dans les veines.

M. Bouchard (*Pathogénie des hémorrhagies;* Paris, 1869) explique autrement ces faits : lorsque les gaz intestinaux, diminués de volume par l'effet de la pression, et dont le sang, qui tend alors à remplir l'abdomen, a pris la place, viennent à se dilater subitement par l'effet de la décompression, ils chassent brusquement dans la circulation générale ce sang, dont l'irruption soudaine peut produire dans divers organes, et notamment dans les centres nerveux, des apoplexies et des congestions.

Voyons maintenant ce que dit l'expérience directe.

Tout d'abord, l'augmentation subite de la presssion ne paraît pas exercer d'action notable sur les animaux. Des moineaux qui passent instantanément de 1 à 10 atmosphères se tiennent un moment cois et immobiles, pour reprendre bientôt leurs allures habituelles.

Mais pour la décompression, il en est tout autrement. Prenons un exemple :

Un chat très-vigoureux est placé dans un vaste récipient, où la pression est, en une demi-heure environ, portée à 8 atmosphères. A ce moment, on ouvre brusquement un gros robinet, et la pression s'équilibre en quelques minutes avec celle de l'air extérieur. L'appareil étant ouvert, l'animal bondit et s'échappe sain et sauf en apparence; mais après dix minutes environ, il est pris de paraplégie complète avec paralysie de la vessie : l'urine contient du sang et des spermatozoïdes. Le lendemain, cet état persiste, la paralysie fait des progrès ascendants; on tue l'animal, et l'on trouve la région dorso-lombaire de la mœlle épinière ramollie comme de la crème, sans pouvoir y constater la moindre trace d'épanchement sanguin ou simplement de congestion.

Je le dirai de suite : la seconde des hypothèses ci-dessus mentionnées doit être complétement écartée. J'ai bien vu quelquefois, chez des animaux tués par décompression brusque, après un long séjour dans l'air comprimé, l'estomac et les intestins fortement distendus par des gaz, mais je n'ai jamais vu

dans les centres nerveux ni dans d'autres viscères d'hémorrhagies pouvant expliquer les paralysies ou la mort.

L'hypothèse de M. Rameaux a été confirmée, au contraire, par de nombreuses expériences. J'ai vu les gaz se dégager dans le sang, en bulles d'une ténuité extrême, ou se réunir en collections assez considérables pour que, du cœur d'un chien de moyenne taille, j'aie pu extraire jusqu'à 30 centimètres cubes de gaz et en faire alors une analyse exacte.

Je l'ai trouvé composé d'azote dans des proportions variant de 70 à 90 pour 100 : le reste était constitué par de l'acide carbonique. En exposant, dans une prochaine communication, les résultats que m'ont fournis les analyses des gaz du sang chez des animaux soumis à de hautes pressions, j'indiquerai comment, si la présence de l'azote et l'absence de l'oxygène s'expliquent aisément, il est beaucoup moins facile de comprendre l'existence à l'état libre de l'acide carbonique.

Suivant la valeur de la pression à laquelle on a poussé l'animal, suivant la rapidité de la décompression, il arrive que les gaz se dégagent tout à coup en grande quantité, ou qu'il n'en repasse à l'état aériforme que des bulles plus ou moins nombreuses.

Dans le premier cas, la circulation s'arrêtant, la mort survient à peu près instantanément, après quelques cris et quelques convulsions. On trouve alors le cœur et les vaisseaux, particulièrement le cœur droit et le système veineux, remplis d'une sorte de mousse; les capillaires sont finement injectés de gaz; le système porte est envahi comme les autres. Il m'est arrivé de voir périr de la sorte une chienne pleine; l'autopsie me montra les placentas déchirés par le gaz, le sang des fœtus mousseux comme celui de leur mère, et des gaz devenus libres dans le liquide allantoïdien, mais non dans l'ammios.

Dans le second cas, les phénomènes varient suivant le lieu de l'organisation où vont s'arrêter les bulles fines du gaz pour y intercepter la circulation. Ce ne sont parfois que des accidents passagers, des troubles locomoteurs qui disparaissent bientôt; mais très-souvent j'ai observé des paraplégies semblables à celles du chat dont je viens de retracer l'histoire, ou des para-

lysies plus générales, ou des accidents cérébraux avec déviation des yeux et apparence de fureur, ou encore la mort subite, auquel cas les vaisseaux du bulbe étaient remplis de gaz.

On comprend qu'entre ces deux cas bien tranchés il s'en place d'intermédiaires, dans lesquels les gaz se dégagent assez abondamment pour qu'on entende dans le cœur droit un bruit de gargouillement très-remarquable, la paralysie étant d'emblée presque générale, mais la mort ne survenant pas immédiatement.

Je n'ai jamais vu des accidents de paralysie ayant duré plus d'une heure guérir consécutivement, bien què les animaux aient parfois survécu près de huit jours : toujours la paralysie suivait une marche ascendante jusqu'à la mort. On trouvait alors, comme je l'ai déjà dit, la moelle épinière ramollie sur divers points et particulièrement dans la région dorso-lombaire, qui est presque toujours la première envahie. La rapidité de ces ramollissements par arrêt circulatoire est une chose des plus remarquables, et je suis persuadé que la physiologie pathologique pourra trouver dans ces expériences une source d'enseignements précieux.

Lorsque la pression n'a pas dépassé 5 atmosphères, la décompression peut avoir lieu en deux ou trois minutes, sans accidents apparents; mais, à partir de 6 atmosphères, j'ai observé des troubles, qui deviennent constants et toujours fatals au-dessus de 7 atmosphères. Quand on arrive à 19 atmosphères, pression maxima obtenue dans mon appareil, la paralysie et la mort ne peuvent être évitées que par une décompression extrêmement lente : cinq minutes par atmosphère ne sont pas suffisantes pour mettre à l'abri de ces graves accidents. J'ai même vu des paralysies, légères et peu durables, il est vrai, survenir après une décompression dans laquelle on avait mis une heure et demie (dix minutes par atmosphère) pour descendre de 10 atmosphères à la pression normale.

Ces faits ont été observés sur des chiens, des chats et des lapins, avec des résultats sensiblement identiques. On est donc en droit d'appliquer, dans une certaine mesure, les données qui précèdent à l'hygiène des plongeurs et des ouvriers des tubes. On peut dire, par exemple, que, jusqu'à 3 atmosphères

environ, la décompression brusque ne présente pas de dangers, sérieux, mais ces dangers vont en augmentant très-rapidement à partir de 5 atmosphères Si les plongeurs qui ne dépassent pas 40 mètres peuvent être le plus souvent ramenés sans accident à la surface, la rapidité avec laquelle on les retire *à la brasse* les exposerait à une mort certaine, s'ils avaient pu atteindre des fonds de 70 à 80 mètres. Je sais bien qu'ils ne le peuvent actuellement, à cause de l'empoisonnement par l'oxygène, mais j'ai montré comment on peut éviter ce dernier danger : il faudra alors redoubler de précautions, pour ne pas tomber daus un pire.

Dans une autre note , M. Bert a étudié la diminution de pression et son influence sur la proportion des gaz contenus dans le sang artériel. Il décrit les appareils dont il s'est servi, et il tire de ses nombreuses expériences les conclusions suivantes :

1° Quand la pression diminue, la quantité des gaz contenus dans le sang diminue également. Donc un homme qui s'élève en ballon ou gravit une montagne a dans le sang, à sa disposition, pour exciter ses tissus et fournir à sa dépense de forces et de chaleur, une quantité de plus en plus petite, et bientôt insuffisante d'oxygène. De là nécessité de s'arrêter souvent dans les ascensions de montagne, et impossibilité de dépasser une certaine limite où l'asphyxie devient menaçante. Le même appauvrissement se manifeste pour l'acide carbonique.

2° La diminution dans la proportion d'oxygène devient manifeste dès 20 centimètres de diminution de pression, c'est-à-dire dans des conditions à peu près égales à celles où vivent des millions d'hommes; particulièrement sur le plateau mexicain de l'Anahuac. Ces hommes sont donc anémiques ou *anoxiémiques*, pour employer l'expression de M. le docteur Jourdanet.

3° Dans la majorité des cas, l'oxygène diminue en proportion plus forte que l'acide carbonique. Si l'on prend comme exemple la pression de 36 centimètres qui présente cet intérêt particulier qu'elle marque à peu près la limite supérieure des ascensions dans les montagnes (Boussingault), nous voyons que

la perte d'oxygène a été, dans quatre expériences, de 36, 38, 42, 56 pour 100.

4° En définitive, bien qu'il n'y ait dans le sang que des quantités extrêmement faibles de gaz simplement dissous, les combinaisons chimiques dans lesquelles ces gaz sont engagés se dissocient très-aisément et d'une manière progressive sous l'influence de la diminution de pression.

Recherche du fer dans le sang d'un animal invertébré;
par M. Boussingault.

Les observations que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie dans la séance du 27 mai m'ont conduit à rechercher le fer dans le sang blanc d'un invertébré, la limace jaune, si abondante dans les potagers.

Dans ces limaces, les cavités où logent les poumons et le cœurs sont protégées par un disque charnu placé sur le devant du dos. Le cœur ouvert, avec une pointe en platine, donne une ou deux gouttes de liquide. On jugera par là combien de cœur de limace il a fallu percer pour obtenir une centaine de grammes de sang.

Ce sang est presque incolore, légèrement opalin, teinté d'une nuance jaune; liquide au moment de l'extraction, il prend bientôt une consistance semi-gélatineuse. Au microscope, on y aperçoit de nombreux globules elliptiques serrés les uns contre les autres; çà et là des espaces limités sans globules; de rares granules, peu de lambeaux cellulaires et quelques fragments à structure cristalline. Les globules ont à peu près la même dimension des globules du sang de vache, pris pour terme de comparaison

Le sang blanc des limaces possède une réaction alcaline.

Dans 100 grammes, on a trouvé :

	gr.
Matières sèches.	3,905
Cendres blanches.	0,767
Fer exprimé en métal.	0,00069
Eau.	96,095

Le fer est en si minime proportion que l'on peut hésiter à le considérer comme un élément du sang.

Chez les animaux supérieurs, on a vu que le sang rouge renferme plus de fer que la chair musculaire. S'il en était ainsi chez les mollusques, il y aurait une présomption pour admettre que ce métal, quelque limitée qu'en soit la quantité dosée, entre dans la constitution de leur sang blanc.

On dut conséquemment procéder au dosage du fer dans les limaces; mais, pour arriver à un résultat exact, il fallait commencer par exclure de ces animaux, avant de les brûler, la nourriture qu'ils n'avaient pas digérée, les déjections qu'ils retenaient encore, afin de ne pas introduire dans les cendres, du fer ne faisant pas partie de l'organisme. On essaya d'abord de mettre les limaces à la diète; mais, même après plusieurs jours, les déjections n'étaient pas expulsées; on leur enleva donc l'intestin, après les avoir bien nourries, puis on procéda à l'incinération.

100 grammes de limaces ont donné :

Fer exprimé en métal. 0,001176

Ainsi, pour des poids égaux, la chair des limaces renfermerait à peu près deux fois autant de fer que le sang ; mais, en raison de la plus forte proportion d'eau que renferme le sang, la comparaison doit nécessairement porter sur les matières sèches :

		gr.
Dans 100 gr. de sang blanc desséché.	Fer	0,0177
Dans 100 gr. de chair desséché	Fer	0,0078

Le sang blanc sec renfermerait, par conséquent, plus de fer que la chair sèche. Ce rapport est dans le sens constaté pour les animaux à sang rouge; seulement, pour ces derniers, la différence est beaucoup plus forte.

Il y a dix fois autant de fer dans le sang de bœuf que dans la chair; tandis que, pour la limace, ce serait le double seulement, à peu près.

Le sang blanc normal des limaces ne renfermerait que 1/5 du fer dosé dans le sang rouge liquide ; et si ce métal est un principe constant de l'hétamosine, on concevrait que, à cause

de l'exiguïté de sa proportion, le sang des invertébrés ne soit pas sensiblement coloré. Toutefois, il n'y a pas lieu d'y supposer la plus minime quantité d'une substance colorante, analogue à l'hématosine, parce que, en se concentrant par l'évaporation, ce sang conserve une teinte jaune sans aucune nuance de rouge.

Sur un nouveau procédé de conservation des substances alimentaires par l'acétate de soude; par M. Sacc.

M. Sacc a adressé à l'Académie des échantillons de viandes et de légumes conservés à l'aide de l'acétate de soude.

Le procédé est le suivant :

On range les viandes dans un baril, en déposant sur elles de l'acétate de soude en poudre, dont il faut le quart du poids de la viande. En été, l'action est immédiate ; en hiver, il faut placer les vases dans une salle chauffée à 20 degrés. Le sel absorbe l'eau de la viande ; au bout de vingt-quatre heures, on retourne les pièces, en plaçant dessus celles qui étaient dessous. En quarante-huit heures, l'action est terminée, et on embarille les viandes dans leur saumure, ou on les sèche à l'air. Si les barils ne sont pas pleins, on achève de les remplir avec de la saumure faite en dissolvant 1 partie d'acétate de soude dans 3 parties d'eau.

La saumure, séparée des viandes et évaporée à moitié, cristallise et régénère la moitié du sel employé. Les eaux mères constituent un excellent extrait de viande, qui, en pâte épaisse, représente 3 pour 100 du poids de la viande employée. Cet extrait doit être versé sur la viande conservée qu'on apprête, dans ce même rapport de 3 pour 100, pour qu'elle reprenne totalement son goût de viande fraîche, sinon elle semble fade, ce qui vient de l'absence des sels potassiques qui restent dans la saumure.

Pour employer les viandes préparées par ce procédé, il faut les tremper douze heures au moins, vingt-quatre heures au plus, suivant la grosseur des pièces, dans de l'eau tiède additionnée de 10 grammes de sel ammoniac par litre d'eau. C

sel décompose l'acétate de soude resté dans les chairs, en formant du chlorure de sodium qui en relève le goût, et de l'acétate d'ammoniaque, qui les gonfle et leur rend l'odeur et les réactions acides de la viande fraîche. Non-seulement les viandes ainsi préparées peuvent servir à faire toutes les préparations auxquelles on emploie celles qui sont fraîches, mais, comme je m'en suis assuré, les os qui les accompagnent fournissent en abondance un bouillon gras et des plus sapides,

De ces faits, résultait la possibilité de conserver des animaux entiers dans une saumure d'acétate de soude; l'expérience a confirmé cette prévision, et nous avons préparé ainsi des poissons, des poules, des canards et des bécasses, avec la seule précaution d'en enlever les intestins. Quand on ne vide pas d'abord ces animaux, les déjections, et plus encore la bile, donnent un goût désagréable à leur chair.

Sous l'influence de la saumure, la viande perd un quart de son poids, et un autre quart lorsqu'on la sèche, de quelque animal qu'elle provienne. On peut sécher à l'étuve la viande des animaux à sang chaud; mais, sauf les carpes et les autres poissons sans dents, tous les autres, spécialement les saumons et les truites, ne peuvent être séchés, sous peine de voir leur chair couler comme du beurre et se fondre en une huile rougeâtre, en ne laissant qu'une éponge de fibres animales, qui ne tardent pas à rancir.

La conservation des légumes se fait comme celle des viandes; ils perdent alors 5/6 de leur poids en général; les choux de Bruxelles ne perdent que 3/4 de leur poids; pour les employer, il suffit de les plonger douze heures dans l'eau fraîche et de les faire cuire comme s'ils étaient frais. Il faut échauder les légumes, avant de les couvrir de sel, jusqu'à ce qu'ils perdent leur rigidité. Au bout de vingt-quatre heures, on les exprime et on les sèche à l'air.

Les champignons sont employés tels quels; on verse sur eux une saumure faite avec parties égales d'acétate de soude et d'eau, jusqu'à ce qu'ils en soient baignés. La saumure est à 30 degrés, et son action est terminée en vingt-quatre heures; on retire alors les champignons, on les exprime et on les sèche; ils ont, comme les autres légumes, perdu les 5/6 de leur poids

initial. Nous n'avons opéré que sur des morilles, qui sont ici un aliment de luxe ; en Russie, elles sont tellement abondantes qu'elles deviennent l'aliment du pauvre.

Les pommes de terre crues ne se laissent pas pénétrer par une saumure d'acétate de soude : il faut d'abord les cuire à la vapeur ; on les prépare alors aussi facilement que les autres légumes.

Toutes les substances alimentaires préparées par ce procédé doivent être gardées au sec, parce qu'elles s'humectent dans un air saturé d'humidité.

Sur le pouvoir décolorant de l'ozone concentré; par M. A. Houzeau.

Il n'est pas de chimiste ayant été témoin de l'action exercée par l'ozone concentré sur certaines matières colorantes et particulièrement sur le sulfate d'indigo, qui n'ait été surpris à la fois de la rapidité de la décoloration et du volume important de liquide coloré que l'ozone détruit. Des essais comparatifs sur le pouvoir décolorant du chlore et de l'ozone donnent sous ce rapport une grande supériorité à l'ozone concentré. Si, dans l'état actuel de nos connaissances sur la mesure exacte de l'oxygène actif contenu dans l'oxygène odorant, j'osais émettre les chiffres trouvés à ce sujet, je dirais que le pouvoir décolorant de l'ozone semble dépasser quarante fois celui du chlore.

Sans m'arrêter à ces nombres, que je ne donne d'ailleurs que sous toute réserve, le fait certain, en dehors de toute interprétation, c'est la puissance de décoloration de l'ozone à l'égard de l'indigo. Aussi ai-je cherché à savoir, par voie expérimentale, et en tirant profit de mon étude, communiquée dernièrement à l'Académie, sur l'oxydation instantanée de l'alcool et de l'éther, si dans sa manière d'agir sur l'indigo, le rôle de l'ozone n'est pas plus complexe qu'on ne se l'imagine ordinairement. En effet, j'ai trouvé que la destruction de cette matière colorante est accompagnée d'une formation d'eau oxygénée.

Pour vérifier ce fait intéressant, il suffit de décolorer quel-

ques grammes d'une solution aqueuse assez concentrée de sulfate d'indigo, en les agitant dans un flacon rempli d'ozone concentré. Une fraction du liquide jaune obtenu, étant reprise par l'éther et l'acide chromique, donne de suite la coloration bleue caractéristique du peroxyde d'hydrogène. Rien de semblable ne s'observe avec la même solution d'indigo essayée *avant* l'action de l'ozone : l'éther demeure incolore.

Ainsi il est prouvé que, de même pour l'alcool et l'éther, l'action de l'ozone sur l'indigo est accompagnée d'une production d'eau oxygénée. C'est probablement un fait général, qui pourra se contrôler toutes les fois que l'ozone ne donnera pas naissance en même temps à des produits de nature à altérer très-rapidement le peroxyde d'hydrogène formé.

Ce peroxyde d'hydrogène étant soluble dans l'eau et doué également de propriétés décolorantes, on explique à la fois, par sa production, la supériorité de l'ozone comme agent de décoloration et la continuité de l'action chimique, alors que l'oxygène odorant a cessé d'exister.

Voilà la cause du phénomène que M. P. Thenard a observé, de son côté, et qu'il a désigné sous le nom d'*action continuatrice* dans son importante communication sur le dosage de l'ozone.

Si maintenant l'on rapproche les divers cas connus de formation d'eau oxygénée, de ceux que j'ai signalés et qui accompagnent des phénomènes patents de déshydrogénation, ainsi que l'alcool et l'éther en fournissent un exemple par leur transformation partielle en aldéhyde, sous l'influence de l'ozone, ne peut-on pas se demander si le peroxyde d'hydrogène, à son tour, ne doit pas être plutôt considéré, d'une manière générale, comme un produit de déshydrogénation engendrée par une action oxydante ($2HO - H = HO^2$), que comme le résultat d'une simple fixation de l'oxygène sur l'eau?

Le fait est qu'il m'a été impossible, jusqu'à présent, de reproduire le peroxyde de l'hydrogène par l'action de l'eau seule sur l'ozone concentré.

Du dosage rapide de l'acide phosphorique, de la magnésie et de la chaux; par M. G. Ville.

Tandis que la grande industrie a transformé depuis cinquante ans la plupart de ses procédés de travail et réussi à les rendre à la fois plus explicites et plus économiques, les chimistes ont fait subir bien peu de changements à l'outillage qu'ils ont reçu de la grande école française du dernier siècle. Si l'on récapitule par la pensée les opérations dans lesquelles se résout en définitive le travail des laboratoires, on trouve qu'elles peuvent être ramenées à sept ou huit : peser, diviser, pulvériser, chauffer, calciner, dissoudre, précipiter et filtrer. L'idée de simplifier, et surtout de rendre plus rapides ces diverses opérations, à l'aide d'appareils appropriés, a toujours été pour moi un sujet de prédilection.

Aujourd'hui, je m'occuperai des moyens de séparer rapidement un précipité du liquide où il a pris naissance.

Si j'ajoute qu'à l'aide des appareils que je propose à l'adoption des chimistes on peut doser un assez grand nombre de corps, par exemple la chaux, la magnésie, l'acide phosphorique et vraisemblablement la potasse, avec la dernière rigueur et une rapidité que l'on ne saurait atteindre avec les anciennes méthodes, il me semble que ce résultat est bien de nature à encourager ce genre de recherches, modestes assurément, mais d'une utilité incontestable.

Je traiterai aujourd'hui du dosage de l'acide phosphorique.

« Ce dosage a été pendant longtemps une des opérations les plus délicates et les plus laborieuses de l'analyse minérale, lorsque les phosphates sont unis au fer et surtout à l'alumine Il est vrai qu'aujourd'hui la question est plus avancée. Depuis que M. Warington et surtout M. Brassier ont signalé à l'attention des chimistes la propriété, que le citrate d'ammoniaque possède au plus haut degré, de dissoudre l'oxyde de fer et l'alumine, on a pu isoler l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Pour cela, il suffit d'ajouter au liquide provenant de l'attaque d'un phosphate par l'acide hydrochlorique faible de l'acide citrique d'abord, puis de l'ammoniaque en excès, et enfin du chlorure de magnésium. Pour être juste cependant, il faut reconnaître que cette méthode n'a commencé à se ré-

pandre dans les laboratoires que depuis que M. Boussingault a montré que la présence de la chaux n'altérait pas la rigueur des résultats.

« Ce procédé très-exact a l'inconvénient d'être long; les filtrations sont lentes. »

« D'autre part :

« M. Leconte a proposé de doser l'acide phosphorique par la méthode des volumes, au moyen des sels d'urane. L'exactitude de ce procédé ne laisse rien à désirer, mais il est inapplicable en présence de l'alumine et du fer.

« Appelé l'année dernière à exécuter un grand nombre d'analyses de phosphates, j'ai cherché à fusionner ces deux méthodes pour prendre à chacune ses avantages. A celle de M. Warington et de M. Brassier la séparation certaine de l'alumine et du fer, à celle de M. Leconte la délicatesse, la sûreté des dosages et la suppression des pesées. Mes nouveaux appareils à décantation rapide ajoutent la célérité.

« J'attaque à froid 2 grammes de phosphate par 50 centimètres cubes d'acide hydrochlorique ou d'acide nitrique faible, je filtre ; je prends 5 centimètres cubes de cette dissolution, je l'additionne d'abord d'acide citrique, j'ajoute de l'ammoniaque en excès, et je précipite par une dissolution de chlorure de magnésium, la liqueur étant maintenue ammoniacale.

« L'acide phosphorique se dépose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. A l'aide du filtre aspirateur, je le sépare du liquide qui surnage, je le lave avec de l'eau ammoniacale, j'aspire encore; je dissous enfin le précipité au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique et je dose par la méthode des volumes, au moyen de l'acétate d'urane, d'après les indications de M. Leconte, auxquelles j'ai fait quelques utiles additions. Grâce à mes nouveaux appareils, la fusion des deux méthodes est complète et la célérité du procédé telle, qu'en moins de deux heures on peut faire au moins dix opérations. »

Le dosage de l'acide phosphorique devient aussi facile que celui de l'azote par la chaux sodée, plus général et non moins rigoureux.

S'agit-il des superphosphates de chaux du commerce ? La nécessité de distinguer l'acide phosphorique qui est à l'état soluble de celui qui est à l'état insoluble exige deux attaques parallèles: l'une par l'eau distillée, l'autre par l'acide azotique faible. Mais c'est toujours le même procédé: on opère sur chaque liquide séparément, comme je viens de l'indiquer pour les phosphates naturels.

Le moment est venu de parler des appareils qui ont permis de donner aux opérations tant de célérité.

Un regard jeté sur les dessins (1) suffit pour en comprendre

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXV, p. 246.

l'économie et le fonctionnement. On fait un vide de quelques centimètres de mercure dans un ballon, à l'aide d'une petite pompe à main.

Le tube qu'on y adapte est terminé par un cône dont la base est recouverte d'un ou deux disques de papier buvard, maintenue en place par une bague ajustée à frottement sur ses parois; ce cône fonctionne comme un véritable filtre, qui opère sous pression. M. Peligot s'est servi autrefois d'une disposition analogue pour séparer la saccharate tribasique de chaux des eaux mères, et M. Berjot a eu recours plus récemment au vide pour opérer rapidement le dosage des huiles dans les graines, au moyen du sulfure de carbone.

J'ai adopté deux modèles d'appareils, l'un de platine et l'autre de verre. On obvie à la fragilité de ce dernier au moyen d'un bras de consolidation qui fixe très-solidement le tube d'aspiration.

La facilité que donne cette méthode de multiplier les dosages m'a conduit à définir expérimentalement toutes les conditions qui peuvent affecter la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Entre autres résultats, j'ai trouvé le moyen de rendre cette précipitation presque instantanée. Pour cela, que faut-il? Opérer sur des doses modérées de phosphates et employer un excès de chlorure de magnésium. Avec peu de chlorure, la précipitation est lente; avec plus, elle s'accélère; avec un excès, elle est immédiate. Après un quart d'heure d'attente, on peut procéder au dosage de l'acide phosphorique; seulement la filtration demande un peu plus de temps. Après une heure, le résultat est parfait.

Comme M. Boussingault l'a remarqué, un excès de citrate d'ammoniaque retient en dissolution des quantités fort appréciables de phosphate ammoniaco-magnésien. La perte qui en résulte est cependant assez faible.

Pour $0^{gr},050$ d'acide phosphorique, et après une attente de dix-huit heures, il n'a pas fallu moins de $6^{gr},852$ d'acide citrique pour retenir dans la liqueur $0^{gr},002$ d'acide phosphorique. Lorsque la quantité d'acide citrique employée est de 80 à 100 fois celle de l'acide phosphorique, il n'y a pas de

perte; on peut en juger par ces exemples, dans lesquels on avait fixé la proportion de magnésie à 0gr,60 :

	PhO⁵ retrouvé en présence de :				
Acide citrique. . .	gr 1,713	gr 2,560	gr 3,426	gr 5,139	gr 6,852
N° 1.	0,0502	0,0500	0,0502	0,0492	0,0484
N° 2	0,0500	0,0500	0,0598	0,0492	0,0482
Moyenne. . .	0,0501	0,0500	0,0500	0,0492	0,0483
PhO⁵ employé.	0,050.				

Par contre, la présence de la chaux change complétement l'amplitude des résultats. Le citrate de chaux dissout à peu près trois fois plus de phosphate ammoniaco-magnésien que le citrate d'ammoniaque. L'intervention de 0gr,059 de chaux a suffi, en effet, pour porter la perte de l'acide phosphorique de 0gr,002 à 0gr,006; mais j'ai reconnu qu'un excès de chlorure de magnésium, si efficace pour hâter la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, neutralise complétement l'action dissolvante des deux citrates de chaux et d'ammoniaque, et rend aux résultats leur exactitude et leur concordance.

Parvenu à ce point, j'ai étudié la précipitation de l'acide phosphorique en présence du fer et de l'alumine, isolément d'abord, puis associés à la chaux, et je suis arrivé à cette conclusion qu'en maintenant les doses de l'acide citrique, celles du chlorure de magnésium et de l'ammoniaque et le volume total du liquide entre certaines limites que j'indique, le procédé est d'une exactitude irréprochable.

On peut en juger par ces quelques exemples, dans lesquels on a poussé les choses à l'extrême; car, pour 0gr,050 d'acide phosphorique, on a ajouté: chaux, 0gr,112; alumine, 0gr,088; peroxyde de fer, 0gr,120. Total : six fois le poids de l'acide phosphorique.

		PhO⁵ retrouvé		
PhO⁵ employé.		ap. 18h d'attente.	ap. 1/2 heure.	ap. 1/4 d'heure.
gr		gr	gr	gr
0,050	N° 1. . . .	0,0502	0,0500	0,0496
	N° 2. . . .	0,0498	0,0500	0,0500
	Moyenne. .	0,0500	0,0500	0,0498

Qu'il s'agisse donc des phosphates naturels ou des super-

phosphates de chaux du commerce; que le produit contienne de l'acide sulfurique ou qu'il en soit dépourvu; que la proportion de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux soit forte ou faible, toujours les indications du procédé sont exactes et concordantes.

Exactitude et célérité: la méthode possède ces deux caractères et un degré de généralité qui la rend applicable à tous les cas qui peuvent intéresser la physiologie, l'industrie et l'agriculture.

Mais si cet ensemble de mérites doit lui attirer la faveur des chimistes, n'oublions pas que, pour les acquérir, il a fallu les efforts réunis de MM. Warington, Brassier, Leconte, Boussingault, dont elle résume, en les fécondant, l'initiative et les observations.

Dosage de l'urée à l'aide du réactif de Millon et de la pompe à mercure; par M. N. GRÉHANT.

Pour doser l'urée en solution aqueuse, le procédé qui m'a paru le plus sensible et le plus exact consiste à recueillir la totalité des gaz provenant de la décomposition de l'urée par le réactif de Millon.

A cet effet, j'emploie la pompe à mercure construite par M. Alvergniat, dans laquelle j'ai fait envelopper le robinet de verre d'un manchon de caoutchouc rempli d'eau; cette précaution est nécessaire quand on fait le vide au-dessus des liquides chauffés. L'appareil à réaction se compose d'un simple tube de verre, long de 1 mètre et large de 3 centimètres, qui est d'un côté fermé à la lampe et qui présente de l'autre une partie de forme olivaire, que l'on réunit par un tube de caoutchouc à parois épaisses avec le tube horizontal, ou le tuyau d'aspiration de la pompe à mercure.

Pour faire le vide dans ce tube, je le remplis d'abord d'eau distillée, puis je l'unis à la pompe et je le maintiens dans une position inclinée au-dessus de l'horizon.

L'extraction de l'eau se fait beaucoup plus rapidement que

l'extraction de l'air ; par trois ou quatre mouvements de pompe, on obtient le vide presque complet. On fixe alors un entonnoir de verre sur le tube central qui fait suite au robinet de la pompe, et qui plonge dans la petite cuve à mercure qui surmonte ce robinet ; on verse dans l'entonnoir le volume de liquide qui contient l'urée, par exemple 5 centimètres cubes d'urine, prise avec une pipette graduée ; le réservoir mobile de la pompe étant supporté à la partie supérieure, on tourne alors le robinet à trois voies, de manière à faire passer dans le tube à réaction le volume donné et l'eau qui sert à laver l'entonnoir. On abaisse alors le tube à réaction dans un bain d'eau chaude, on fait le vide absolu, et les gaz contenus en solution dans le liquide sont chassés. Le tube à réaction est relevé dans la première position au-dessus de l'horizon ; on verse dans l'entonnoir du réactif de Millon, obtenu en dissolvant 2 centimètres cubes de mercure dans 100 centimètres cubes d'acide azotique pur ; c'est un liquide vert, qui dégage d'abondantes vapeurs d'acide hypoazotique. En ouvrant peu à peu le robinet de la pompe, on fait passer le réactif dans la solution d'urée qui est aussitôt décomposée ; les gaz produits sont recueillis à l'aide de la pompe dans des cloches pleines de mercure, placées successivement dans la petite cuve que supporte le robinet. (Il faut éviter de faire pénétrer du mercure dans le tube à réaction, car ce métal, attaqué par l'acide azotique, fournirait presque indéfiniment du bioxyde d'azote.)

Les gaz sont analysés sur une cuve à mercure profonde ; l'acide carbonique est absorbé par un morceau de potasse ; le bioxyde d'azote, qui existe toujours en certaine quantité, est absorbé par une solution de sulfate de protoxyde de fer ; l'azote reste.

Si l'on doit analyser plusieurs cloches de gaz, il est utile de faire passer les gaz privés d'acide carbonique dans des flacons remplis de sulfate de fer (appareil de M. Debray), et, par l'agitation, on absorbera tout le bioxyde d'azote ; le gaz azote qui reste est ensuite chassé dans un tube gradué.

En opérant ainsi sur des solutions d'urée pure, sur de l'urine, sur la solution aqueuse de l'extrait alcoolique du sang, des

centaines d'analyses m'ont toujours donné des volumes égaux d'acide carbonique et d'azote.

On trouve quelqnefois un peu plus d'azote que d'acide carbonique; mais on reconnaît facilement que cet excès d'azote provient du réactif; en effet, si l'on fait passer dans le vide absolu 20 centimètres cubes de réactif affaibli de Millon, obtenu en mélangeant un quart du réactif préparé comme ci-dessus avec trois quarts d'eau distillée, on obtient 1^{cc},7 d'azote; aussi, tout en dosant séparément l'acide carbonique et l'azote, j'emploie pour les calculs le nombre qui représente l'acide carbonique.

Voici un exemple d'analyse d'urée, faite par ce procédé :

On dissout, dans 50 centimètres cubes d'eau distillée, 50 milligrammes d'urée (solution à 1 pour 1,000); on fait arriver 20 centimètres cubes de réactif de Millon étendu, qui donnent :

Volume de gaz.	53^{cc},	
Agitation avec la potasse.. . . .	34	(19^{cc} acide carbonique),
Agitation avec le sulfate de fer.	21	(21^{cc} azote).

Or, le réactif seul donne 1^{cc},7 d'azote; il reste donc 19^{cc},3 pour l'azote, tandis qu'on a recueilli 19 centimètres cubes d'acide carbonique : ces nombres sont presque identiques.

Le volume d'acide carbonique a été mesuré saturé de vapeur d'ean à 21 degrés, et sous la pression de 768 millimètres; on calcule ce que devient le volume du gaz sec à 0 et à la pression de 760 millimètres, en appliquant la formule connue

$$V_0 = Vt \frac{H - f}{(1 + \alpha t)\, 760}.$$

On trouve pour le volume d'acide carbonique corrigé 17^{cc},55.

Un calcul très-simple d'équivalents montre que 1 centimètre cube d'acide carbonique représente 2^{mg},683 d'urée pure; l'analyse indique donc 2,683 × 17,55 = 47,1, ou 47 milligrammes d'urée pure, sur 50 de l'urée employée.

La créatine n'est pas décomposée par le réactif de Millon; j'ai chauffé dans l'appareil vide 50 milligrammes de créatine pure; dissoute dans 50 centimètres cubes d'eau, pendant plus d'une heure, avec 20 centimètres cubes de réactif affaibli de

Millon, et j'ai obtenu 83 centimètres cubes de bioxyde d'azote, pas d'acide carbonique, mais 1^{cc},9 d'azote, qui provenaient évidemment du réactif.

Le procédé de dosage de l'urée que je viens d'exposer est très-exact, et je l'ai appliqué à des recherches physiologiques que je poursuis.

Je dois répondre, en terminant, à une objection qui m'a été adressée récemment par M. Hoppe-Seyler (*Jahresbericht uber die leistungen und fortschritte in der Anatomie und Physiologie von Virchow*, p. 111, Berlin, 1871). La décomposition de l'urée par l'acide azoteux, dit M. Hoppe-Seyler, fournit un volume d'azote double de celui de l'acide carbonique.

Plusieurs ouvrages de chimie donnent en effet de la réaction de l'acide azoteux sur l'urée la formule suivante:

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2AzO^3 = 2CO^2 + 4Az + 4HO.$$

Cette formule représente un volume d'azote double de celui de l'acide carbonique.

Mais d'autres chimistes, parmi lesquels je puis citer MM. Wœhler, Liebig, Ludwig et Krohmeyer, donnent de la réaction une formule tout à fait différente :

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzO^3 + AzO^5, HO = 2CO^2 + 2Az + AzH^4O, AzO^5 + HO.$$

Cette formule représente des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique que j'ai toujours obtenus, elle indique aussi la production d'azotate d'ammoniaque qui se démontre de la manière la plus simple par l'addition d'un excès de potasse au liquide qui reste après la réaction; récemment on a même dosé l'ammoniaque, et l'exactitude de cette dernière formule a été démontrée d'une manière complète.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Préparation et densité de l'acide chromique; par M. Em. Zettnow.

L'acide chromique est difficile à obtenir exempt d'acide sulfurique et de sels. Voici comment M. Zettnow conseille d'opérer :

On dissout 300 grammes de bichromate de potasse dans 500 centimètres cubes d'eau et 420 centimètres cubes d'acide sulfurique; après dix à douze heures, on sépare par décantation les cristaux de bisulfate de potasse; on chauffe la solution vers 90 degrés et l'on y ajoute 150 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis assez d'eau pour redissoudre les flocons d'acide chromique qui se sont séparés; ensuite on évapore à pellicule. Après dix à douze heures, on sépare les cristaux rouge-brunâtre d'acide chromique, on évapore de nouveau, et l'on obtient des cristaux plumeux un peu plus grands. Une troisième cristallisation fournit de l'acide chromique en longues aiguilles. Toutes ces portions étant bien égouttées, on les fait sécher sur des briques poreuses. Quand le produit est transformé en une poudre sèche, on le délaye dans 50 centimètres cubes d'acide nitrique de 1,46 de densité, et on le fait essorer de nouveau sur des briques. Pour chasser les dernières traces d'acide nitrique, on chauffe au bain de sable jusqu'à dessiccation complète. L'auteur a obtenu ainsi 84 à 85 pour cent de la quantité théorique d'acide chromique pur et sec. Les eaux mères sulfuriques, d'une densité de 1,66 environ, servent avantageusement à une nouvelle opération (800 centimètres cubes de ces eaux mères, plus 500 centimètres cubes d'eau pour 300 grammes de bichromate).

L'acide chromique pur, chauffé avec précaution, peut être amené en fusion sans se décomposer. Par le refroidissement il cristallise; cette cristallisation a lieu à 170-172 degrés, mais en même temps le thermomètre s'élève à 193 degrés.

L'acide chromique cristallisé a pour densité 2,775 à 2,785; la densité de l'acide fondu est de 2,800. Il se dissout dans l'eau avec une légère élévation de température. La solution saturée renferme 62,23 pour cent d'acide chromique, et a pour densité 1.7028. Pour les solutions moins concentrées, voici quelques-unes des densités observées :

Temp.	Dens.	Acide 0/0.	Temp.	Dens.	Acide 0/0.
22°	1,3441	37,80	19°	1,1569	19,33
18°,6	1,2191	32,59	19°,5	1,0957	12,34
20°,9	1,2027	31,88	18°	1,0679	8,79

(*Annales de Poggendorf.*)

Carton et papier phéniqués.

M. Holnburg, de Berlin, prépare du carton imprégné de 100 grammes d'acide phénique par pied carré. Ces feuilles de carton sont destinées à désinfecter l'air.

En Amérique, on fait usage de papier imprégné d'acide phénique pour emballer des viandes fraîches dans un but de conservation. La composition qui sert à enduire ce papier est obtenue de la manière suivante : on fond, à une douce chaleur, cinq parties de stéarine avec cinq parties de paraffine, et l'on y mélange deux parties d'acide phénique. On enduit le papier de ce mélange à l'aide d'une brosse.

Sur l'emploi de l'essence de pétrole dans l'extraction des oléo-résines.

M. Procter avait déjà constaté, en 1866, que du poivre de cubèbe, épuisé par l'essence de pétrole, abandonnait encore à l'éther 4 p. 100 d'une matière composée de cubébin, de matière cireuse, de chlorophylle et de traces d'une résine âcre.

M. Rittenhouse, pour obtenir tous les principes du cubèbe, a proposé depuis, d'extraire les oléo-résines en employant d'abord l'éther et ensuite l'essence de pétrole.

M. Bolton a traité, dans ces derniers temps, du capsicum, du poivre cubèbe et du gingembre pulvérisés par de l'essence de pétrole d'une densité de 0,700, dans un appareil à déplacement. Les résidus étaient complétement insipides, et 92 parties de ces substances ont donné respectivement 18, 12 et 3 parties d'oléo-résines.

MM. Milton et W. Roth, en opérant sur du gingembre et sur du poivre de cubèbe, ont observé que lorsque ces substances sont épuisées par de l'essence de pétrole ayant une densité de 0,686 à 0,710, elles abandonnent encore à l'éther quelques substances fixes dont la nature n'a pas été déterminée. Les oléo-résines, ainsi obtenues, étaient complétement solubles dans l'éther, tandis que les oléo-résines extraites par l'éther ne se dissolvaient pas entièrement dans l'essence de pétrole. Il semble

donc résulter de ces expériences que les oléo-résines obtenues par l'essence de pétrole ne sont pas identiques avec celles obtenues par l'éther. Cependant M. Bolton, se basant sur l'insipidité du résidu, envisage les deux produits comme ayant les mêmes propriétés.

L'essence de pétrole est un si bon dissolvant et se vend à si bas prix qu'il serait à souhaiter qu'on pût s'en servir à la place de l'éther, et même de l'alcool, pour l'extraction de certains principes médicamenteux. Nous ferons observer cependant que la substitution de l'essence de pétrole à l'éther, pour les préparations pharmaceutiques, ne peut être acceptée que lorsqu'il aura été prouvé que les substances non dissoutes par l'essence de pétrole sont inertes. (*Jour. de pharm. améric.*)

Sur la recherche des acides biliaires dans l'urine; par M. STRASBURG.

M. Strasburg propose la modification suivante au procédé de Pettenkofer, pour la recherche des acides biliaires dans l'urine : 1° faire dissoudre un petit fragment de sucre dans l'urine à examiner; 2° faire tremper dans cette urine un petit morceau de papier à filtrer, le retirer et le laisser sécher; 3° lorsque le papier est sec, appliquer sur lui, au moyen d'un agitateur en verre, une ou deux gouttes d'acide sulfurique pur, concentré.

Si l'urine contient des acides biliaires, le papier examiné à une vive lumière présentera une magnifique couleur violette.

Ce procédé, d'une application chimique très-facile et très-rapide, est en même temps d'une très-grande sensibilité, car il permet de reconnaître des traces d'éléments biliaires,

(*Rép. pharm.*)

Recherche de très-petites quantités de sucre dans l'urine; par M. SEEGEN.

Lorsque l'urine ne renferme que de petites quantités de sucre, on n'obtient avec le tartrate cupro-potassique qu'un

dépôt douteux de cuivre, dont la couleur est altérée, et qui, du reste, peut être dû à l'acide urique, L'auteur conseille alors de filtrer l'urine sur du bon noir animal, puis de laver celui-ci avec un peu d'eau et de rechercher le sucre dans cette eau de lavage qui donne une réaction aussi nette qu'une solution de sucre pur. On peut ainsi, suivant M. Seegen, décéler le sucre dans une urine qui n'en contient que 0,01 p. 100. Pour les urines plus chargées, à 0,05 p. 100 par exemple, on obtient de même dans l'eau de lavage un précipité beaucoup plus net que dans l'urine primitive ou que dans celle qui a traversé le charbon, une solution de 0,1 p. 100 d'acide urique.

Sur le dosage de l'hydrate de soude en présence du carbonate; par M. TUCHSCHMID.

Ce dosage est basé sur le fait suivant : une dissolution de carbonate de soude contenant de l'hydrate de soude colore le papier de curcuma en rouge jaunâtre, tandis que le carbonate seul produit une coloration rouge cramoisi. Voici comment on opère : on ajoute au liquide renfermant l'hydrate et le carbonate de soude une dissolution titrée d'acide sulfurique, et l'on place de temps en temps une goutte de la liqueur sur du papier de curcuma sec; au commencement, on voit apparaître sur le papier un rond d'un rouge jaunâtre entouré d'une zone rouge cramoisi; ce rond disparaît de plus en plus à mesure que la soude libre est neutralisée, et lorsque la tache est d'une couleur uniforme on cesse le titrage. M. Tuchschmid détermine ainsi l'hydrate de soude à 0,5 p. 100. (*J. d'Anvers.*)

Sur la séparation de la magnésie et des alcalis; par M. SCHEERER.

Pour séparer la magnésie des alcalis, M. Scheerer conseille d'évaporer à sec la solution chlorhydrique des bases, d'ajouter de l'oxalate d'ammoniaque, d'évaporer à sec et de calciner légèrement. On reprend alors par l'eau qui dissout les sels alcalins et laisse la magnésie à l'état de carbonate.

Ce procédé repose sur la formation d'oxalate de magnésie qui se transforme en carbonate par la calcination. Cette séparation ne réussit pas si l'on remplace l'oxalate par le carbonate d'ammoniaque.

Si les bases sont à l'état de sulfate, le procédé réussit moins bien.

Il est inutile d'ajouter que l'oxalate d'ammoniaque que l'on emploie ne doit pas laisser de résidu fixe. (*J. d'Anvers.*)

Sur la recherche de l'acide tartrique dans l'acide citrique du commerce; par M. HAGER.

Plusieurs moyens ont déjà été indiqués pour constater la présence de l'acide tartrique dans l'acide citrique. M. Hager fait encore connaître le suivant : on dissout 4 grammes de potasse caustique fondue dans 60 cent. cubes d'alcool à 90 degrés centésimaux. On verse ce liquide dans une ou deux assiettes en verre à fond plat, de manière à former une couche liquide de 6 millimètres d'épaisseur. On y place ensuite, en les séparant par une distance de 3 à 5 centimètres, plusieurs cristaux grands et petits de l'acide citrique à essayer. L'assiette repose sur un fond noir et parfaitement tranquille. Au bout de deux à trois heures les cristaux d'acide citrique sont complétement dissous en laissant un très-faible résidu pulvérulent. Les cristaux d'acide tartrique, au contraire, ont peu diminué, sont devenus opaques et sont entourés d'une masse cristalline blanche.

(*J. d'Anvers.*)

Sirop d'Eucalyptus globulus.

Ce sirop peut être préparé comme le sirop de camomille du Codex, c'est-à-dire en faisant infuser pendant six heures 100 grammes de feuilles d'eucalyptus incisées dans un litre d'eau bouillante, passant avec expression, et, après avoir laissé déposer et avoir décanté la liqueur, faisant un sirop avec 190 grammes de sucre pour 100 grammes de colature en opérant au bain-marie.

Sirop de Condurango.

M. Dorvault propose de préparer le sirop de condurango comme le sirop de quinquina du Codex, c'est-à-dire en épuisant 100 parties d'écorces d'abord par 100 parties d'alcool à 56° c. puis par de l'eau, quantité suffisante pour obtenir 1,000 parties de colature. On distille alors l'alcool, et le liquide resté dans la cornue est filtré. On y ajoute 1000 parties de sucre et l'on opère au bain-marie de manière à obtenir 1,525 parties de sirop.

(*Union pharm.*)

Collyre du Dr Delioux.

M. le docteur Delioux considère la lavande comme une plante bienfaisante pour l'œil. C'est contre diverses lésions de l'organe de la vue, dit-il, un agent calmant, résolutif, tonique, fortifiant. Elle se recommande particulièrement contre les affaiblissements de la vue de cause variée.

Au lieu des eaux de roses et de plantain, plus usitées jusqu'ici, il préfère et conseille l'eau distillée de fleurs de lavande comme véhicule des collyres. Cette eau à elle seule, suivant M. Delioux, pourrait même suffire pour des ophthalmies légères, et serait alors très-supérieure à l'eau de roses.

Il recommande les deux formules suivantes, comme répondant à des indications fréquentes de la thérapeutique scolaire :

Collyre astringent.

	gr.
Alun cristallisé.	0,30
Eau distillée de lavande.	100,00

La solution blanchit d'abord ; filtrée avec soin, elle reste limpide.

T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 OCTOBRE 1872.

Présidence de M. Stan. Martin.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu est adopté.

La Société reçoit une lettre de M. le président du collége de pharmacie de Philadelphie annonçant que M. Stan. Martin, président de la Société de pharmacie de Paris, a été nommé membre correspondant de ce collége.

M. Stan. Martin offre à la Société : 1° un échantillon de soie sauvage ou *tussach*, provenant de cocons sauvages recueillis dans les forêts chinoises; 2° des feuilles du *Cecropia peltata* 3° une feuille détachée d'un album de chinoiseries peintes sur des feuilles végétales.

La correspondance imprimée comprend les publications suivantes : Journal de pharmacie et de chimie; — *American Journal of Pharmacy; — El Pabelloz medico* de Madrid; — Journal de pharmacie de Lisbonne; — Écho médical et pharmaceutique belge; — les bulletins des Sociétés de pharmacie de Bordeaux et d'Anvers; — Études comparatives et commentaires sur la pharmacopée belge et la pharmacopée française, par M. Basselaer, Bruxelles 1869; — enfin deux brochures espagnoles (*Elogio historico de Fernando Amor y Mayor*).

M. Méhu lit plusieurs notes extraites des journaux de pharmacie anglais et américains par M. V. Galippe, interne en pharmacie à l'hôpital Necker. Ces notes sont relatives à une question qui doit être traitée séance tenante, et qui a pour objet l'étude des moyens propres à éviter les erreurs en pharmacie.

M. Baudrimont montre des épreuves photographiques piquées de taches blanches et dues à l'insuffisance des lavages après l'usage de l'hyposulfite de soude. Ces taches noircissent rapidement quand on les touche avec une solution de nitrate d'argent.

M. Marais présente des échantillons d'eaux distillées de fleurs d'oranger conservées depuis douze ans et préparées à la vapeur.

Il fait remarquer que l'eau de fleurs d'oranger, obtenue à feu nu, ne saurait être conservée aussi longtemps. La méthode de l'auteur consiste à faire arriver un jet de vapeur dans un mélange à poids égaux de fleurs et d'eau, brassé à l'avance et placé dans l'alambic de Soubeiran.

M. Martin ajoute que cette eau distillée bien préparée abandonne au chloroforme une essence très-suave.

M. Roucher présente diverses variétés de protoxyde de plomb. L'une d'elles, cristallisée, d'un rouge pourpre, s'obtient en faisant réagir la potasse caustique en solution moyennement concentrée sur l'hydrate de protoxyde de plomb. Il existe d'autres variétés de couleur jaune, bronzée, noire, dont le mode de préparation sera indiqué dans un prochain mémoire.

M. Planchon montre des échantillons de rhubarbe anglaise que l'on rencontre maintenant dans le commerce français. Les fragments sont volumineux et simulent jusqu'à un certain point la rhubarbe de Chine par leurs formes extérieures; leur cassure cependant est moins marbrée, et latéralement les surfaces ne sont pas lozangées. Ces rhubarbes anglaises semblent provenir d'une variété de *rheum roponticum*.

Une nouvelle espèce de rhubarbe des bords du fleuve Amour, possédant les caractères d'une rhubarbe de Chine de médiocre qualité, se vend à Londres de 4 à 6 francs le kilog.

M. Marais ajoute que, depuis quelque temps, on cherche à introduire la rhubarbe d'Autriche dans le commerce et à la faire passer pour de la rhubarbe de Chine.

M. Lebaigue lit un rapport sur les moyens propres à éviter les erreurs en pharmacie.

Cette communication donne lieu à une longue discussion dont la suite est renvoyée à la séance de novembre.

La séance est levée à cinq heures.

REVUE MÉDICALE.

Expériences physiologiques sur l'absorption cutanée; par M. BRÉMOND.

M. Brémond termine son travail par les conclusions suivantes :

1° L'absorption cutanée d'une substance médicinale non volatile ne peut être niée, et est établie d'une manière irréfutable par l'expérimentation, à la suite de bains de vapeurs d'eau médicamenteuse.

2° Dans les cas ordinaires, elle n'est possible qu'à la température de 38 degrés, c'est-à-dire à un degré au moins au-dessus de celle du corps.

3° Par l'emploi antérieur d'un bain de vapeur suivi d'un savonnage et de frictions énergiques, on peut faire absorber par la peau de l'iodure de potassium à des températures inférieures à celle du corps, à 34 et 36 degrés.

4° Avec l'appareil dont je me suis servi, l'absorption cutanée augmente en raison directe de la température du bain de vapeur, de sa durée et de la quantité d'iodure de potassium.

5° Cet appareil permet de laisser la tête du malade hors de la cage, d'entourer son cou d'un drap pour empêcher la vapeur d'en sortir, ce qui rend l'absorption par les voies pulmonaires très-difficile. La disposition anatomique de ces régions et la présence du mucus sur les muqueuses ne laissent pas les molécules métalliques charriées par la vapeur d'eau ou par l'air pénétrer dans les voies pulmonaires. D'ailleurs le ralentissement de l'élimination du sel potassique par les urines, où on ne peut le constater que deux heures après le bain, prouve qu'elle n'a pas lieu par les voies pulmonaires.

6° Ce sel est en suspension dans la vapeur d'eau et est entraîné mécaniquement dans la cage en bois.

7° L'élimination de ce sel commence environ deux heures après le bain, augmente de quantité jusqu'au repas, après lequel elle semble diminuer, à cause de la grande quantité d'eau ingérée, redevient plus abondante ensuite, et cesse complétement vingt-quatre heures après, quelles que soient la dose du sel, la température et la durée du bain.

8° Lorsque le malade a pris dix ou douze bains, l'élimination se continue pendant trois ou quatre jours.

9° Un bain de vapeur simple, suivi de savonnage et de frictions énergiques, est très-utile pour hâter et favoriser l'absorption d'une substance médicinale non volatile dans un bain de vapeur.

10° C'est bien à l'état d'iodure de potassium que ce sel est absorbé, puisque l'analyse de la vapeur d'eau qui s'échappe du récipient ne constate nulle trace d'iode à l'état libre, nulle trace d'iodure de fer. L'iode seul ne pourrait produire les effets thérapeutiques obtenus par les bains de vapeurs iodurées.

Sur le changement de poids que le corps humain éprouve dans les bains; par MM. Jamin et de Laurès.

On n'a pas encore résolu la question de savoir si les eaux minérales sont ou ne sont pas absorbées par le corps humain. Les uns admettent qu'elles traversent la peau avec les principes qu'elles tiennent en dissolution; d'autres le nient. Il m'a paru que de nouvelles expériences à ce sujet n'étaient pas inutiles, et, mettant à profit une saison passée aux eaux de Néris, j'ai répété, avec la collaboration du docteur de Laurès, les anciennes expériences de Sanctorius sur les variations de poids du corps humain plongé dans l'eau.

Pour bien comprendre la signification de ces expériences, il faut se rappeler qu'un homme de bonne constitution absorbe environ 4,000 grammes de nourriture par jour; qu'il expulse 1,500 grammes de résidus, et qu'il assimile 2,500 grammes de matières qui disparaissent en vingt-quatre heures, soit par les poumons, soit par la peau. C'est une perte de 100 grammes environ par heure. En réalité cette perte n'est pas uniforme; elle atteint 125 grammes après le dîner et diminue progressivement pendant la nuit jusqu'au déjeuner du lendemain; elle était, pour nous, égale à 80 grammes environ entre six et sept 7 heures du matin. Après le déjeuner, elle s'activait de nouveau, diminuait pendant le repos, et augmentait par l'exercice; elle atteignit 340 grammes pendant une promenade en plein soleil.

Elle est due à deux causes: à la respiration et à l'évaporation par la surface totale des corps. Suivant Lavoisier et Séguin, la respiration dépense 30 grammes pendant que l'évaporation cutanée en perd 60. Admettons ces chiffres qui ont été

plusieurs fois vérifiés en moyenne, et supposons maintenant que le corps soit plongé dans l'eau.

La déperdition par les poumons continuera sans altération et restera égale à 30 grammes; celle qui se faisait par la peau sera entièrement changée, et on la mesurera en retranchant de la perte totale observée les 30 grammes de matière évaporée par les poumons. Si, par exemple, le poids du corps reste stationnaire, on en conclut que la peau compense la respiration et absorbe 30 grammes de liquide. Quand ce poids a baissé de 30 grammes pendant une heure, on sait que l'action cutanée est nulle ; et enfin si l'on observait une augmentation dans le poids, cela voudrait dire que la surface extérieure aurait fait un gain supérieur à la perte pulmonaire.

Seguin trouva que le corps humain perd dans l'eau un peu moins que dans l'air. Berthold, opérant à des températures comprises entre 24 et 28 degrés centigrades, reconnut une augmentation de poids qui pouvait atteindre 32 grammes, ce qui fait par heure une absorption cutanée de 62 grammes. Malden, After, Dill, etc., ont confirmé les résultats de Berthold.

M. Wilmin a soumis aux mêmes épreuves un grand nombre de personnes, à des températures variant de 30 à 34 degrés. Sur cinquante-cinq observations, il a reconnu vingt augmentations, vingt et une diminutions et douze poids stationnaires. Mais comme les diminutions ont toujours été inférieures à la perte pulmonaire de 30 grammes, M. Wilmin a conclu que, dans tous les cas, la peau absorde du liquide.

Ces diverses expériences sont toutes exactes ; et si les résultats semblent différer, cela tient à ce qu'ils ont été obtenus à des températures différentes. En tenant compte de cet élément essentiel, M. Durrieu a découvert la vraie loi du phénomène : tout individu conserve un poids invariable dans un bain dont la température est modérée, et que M. Durrieu nomme *isotherme ;* il gagne et absorbe si la température est abaissée ; il perd, au contraire, si elle est élevée, et cette perte croît très-rapidement quand l'échauffement de l'eau augmente de 36 à 48 degrés.

Les expériences que nous avons faites à Néris confirment les

conclusions de M. Durrieu ; elles ont été exécutées sur un grand nombre de personnes et sur nous-mêmes. On commençait par observer, de six à sept heures du matin, la perte de poids dans l'air ; elle était, en moyenne, de 79 grammes. Le sujet entrait alors au bain dans la piscine modérée, à la température de 34°,5, pour y rester jusqu'à neuf heures. On constatait alors une perte considérable de 7 à 800 grammes. Enfin on recommençait la pesée une heure après la sortie du bain, à dix heures, afin de croiser les expériences. Je ne donnerai qu'un tableau de nos observations.

	Perte par heure		
	avant le bain.	pendant le bain.	après le bain.
	gr.	gr.	gr.
25 août...........	75	300	0
27 —	80	180	40
28 —	78	275	25
30 —	82	358	32
31 —	80	286	10
6 septembre........	79	250	0
7 —	83	220	0
11 —	78	340	24
14 —	75	230	50
Moyenne.....	79	268	20

Ainsi que je l'ai déjà dit, ces nombres confirment les observations de M. Durrieu relativement à la perte considérable de poids subie pendant le bain ; je ne les aurais même pas publiés s'ils ne mettaient en évidence une particularité jusqu'à présent inobservée, et qui n'est pas sans importance.

Avant le bain, une personne perd dans l'air 80 grammes par heure, soit 30 grammes par la respiration et 50 grammes par la peau ; pendant l'heure qui s'écoule après ce bain et au sortir de la piscine, les conditions sont tout autres : la même personne perd un poids beaucoup moins considérable et souvent nul ; on a même reconnu, une fois, une légère augmentation. Ce fait singulier a été constaté sur quatre baigneurs, qui avaient bien voulu se prêter à ces épreuves ; il a été vérifié, sur lui-même, par un des médecins attachés à l'établissement des bains, M. Pironon.

En résumé, pendant l'heure qui suit immédiatement un

bain chaud, le corps humain ne fait plus des pertes de poids sensibles, et le plus souvent il reste stationnaire malgré l'évaporation et la respiration. Or comme la quantité d'eau exhalée ne peut être moindre après qu'avant le bain, et qu'elle doit au contraire être plus grande à cause de l'état d'humidité de l'épiderme, on ne peut attribuer la diminution observée dans les pertes de poids qu'à une seule cause, à une diminution dans la quantité d'acide carbonique expirée.

Il est certain que dans les conditions ordinaires le corps humain est imprégné et pour ainsi dire saturé d'une provision normale d'acide carbonique, et il y a équilibre entre la quantité qui se perd et celle que la circulation reproduit pendant un temps donné. L'immersion dans l'eau change nécessairement cet équilibre. Il est vraisemblable que le bain dissout une quantité d'acide cabonique supérieure à celle qui était exhalée dans l'air, que la provision normale diminue et qu'il en résulte une perte de poids notable. Après la sortie du bain, le phénomène inverse se produit, le corps refait sa provision, ce qui tend à augmenter son poids ; mais il continue à exhaler de la vapeur d'eau, ce qui tend à le diminuer. La perte ou le gain observé n'est que la différence entre ces deux effets contraires.

Cette explication, tout à fait conjecturale d'un fait physiologique important, ne pourra être admise que si elle est démontrée par des expériences analytiques. Je n'ai pu les aborder jusqu'à présent, parce qu'elles exigeaient des appareils que je ne possédais pas. Mais je viens de terminer au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne une installation complète qui va me permettre de les aborder.

De l'emploi combiné de la morphine et du chloroforme pendant les opérations chirurgicales. Nouveau mode d'administration de cet agent ; par M. Demarquay.

Il y a quelques années, un chirurgien allemand proposa d'associer la morphine au chloroforme, afin de prolonger l'anesthésie plus longtemps en donnant relativement moins de chloroforme. M. Claude Bernard eut recours à ce mode d'anesthésie,

pour ses belles expériences physiologiques, et se loue beaucoup de cette manière de faire. Après avoir constaté les résultats obtenus par notre éminent physiologiste, je me mis en mesure d'appliquer sur l'homme ce qui me paraissait avantageux au point de vue expérimental, ainsi que l'avait conseillé M. Cl. Bernard. Pendant que je poursuivais mes recherches, M. Labbé, chirurgien de la Pitié, communiquait à l'Académie une note de laquelle il résulte que la morphine et le chloroforme lui auraient donné de très-bons résultats. Néanmoins je poursuivis mes recherches sur les animaux et sur l'homme. Ce sont les résultats de ces recherches que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie.

En 1848, j'ai fait connaître, avec Aug. Duméril, que le chloroforme a une action déprimante sur la température. Cet agent, administré pendant quelque temps à un chien, abaisse la température animale d'un degré environ, et cet abaissement persiste pendant plusieurs heures. Si, sur un autre animal, on injecte sous la peau 3 centigrammes de morphine, on déprime également d'une manière plus sensible sa température. Cette dépression, plus considérable (2 degrés environ), dure également plusieurs heures. L'action combinée de la morphine et du chloroforme abaisse sensiblement la température animale (abaissement qui peut aller à 2 1/2 degrés). Pendant mes expériences, un chien chloroformé, après avoir été soumis à la morphine, est mort rapidement. Néanmoins, j'ai fait deux opérations importantes sur l'homme en combinant ces deux agents. La première a bien réussi ; mais, pendant la seconde, bien que le chloroforme fût donné avec soin et à petite dose, il est survenu des accidents graves.

La circulation s'est profondément troublée, le sang artériel est devenu noir, le malade a eu une série de syncopes qui m'ont fort inquiété. Cet état sérieux a duré toute la journée. En tenant compte de mes expériences qui prouvent l'action déprimante de la morphine et du chloroforme sur le système nerveux, dépression accusée par l'abaissement de la température, je me demande s'il est bon de soumettre une personne que l'on doit opérer et qui subit déjà une dépression morale plus ou moins grande, à l'action de deux agents dont il est impossible

de mesurer l'action. Si l'opération est peu grave, pourquoi associer deux médicaments sans savoir comment ils seront tolérés par l'organisme? Si l'opération est grave, si l'organisme doit être ébranlé, si l'hémorrhagie doit être sérieuse, pourquoi alors soumettre le sujet à l'action d'un double poison, quand un seul peut avoir un effet funeste? Sans doute on se propose, en émoussant la sensibilité par l'opium, d'arriver à l'anesthésie avec une moins grande quantité de chloroforme; mais, par cette combinaison, on ne domine point le danger, on ne fait que l'augmenter. Peut-être pourrait-on arriver à un meilleur résultat en donnant l'opium à dose fractionnée; de la sorte, on pourrait étudier la susceptibilité de l'organisme, ainsi que l'a conseillé M. le docteur Plouviez. D'ailleurs, c'est toujours une chose grave que de soumettre l'organisme à un double empoisonnement; aussi j'ai abandonné cette manière de faire, et je me suis appliqué à perfectionner le mode d'administrer le chloroforme.

Au lieu de verser le chloroforme sur une compresse, sur de la charpie ou sur une éponge, ou d'employer un appareil plus compliqué, je me sers d'appareils faits en flanelle et ayant la forme d'un masque. Le chloroforme, contenu dans une bouteille graduée, est versé goutte à goutte sur l'appareil ; l'évaporation du chloroforme est continue, le malade le respire sans effort ; souvent la période d'agitation disparaît, et le malade s'endort doucement. Depuis plus d'un an, j'emploie cet appareil, confectionné par M. Mathieu, et je n'ai trouvé qu'un jeune homme, ayant des habitudes alcooliques anciennes, chez lequel j'aie eu à lutter sérieusement contre la période d'excitation. Je ne donne ici que le résumé sommaire de mes recherches sur le chloroforme et son administration ; je publierai prochainement, dans un journal de médecine, les recherches détaillées auxquelles je me suis livré.

Communauté de la circulation sanguine; transfusion réciproque;
par M. Alphonse Guérin (1).

Après avoir signalé les inçonvénients des diverses méthodes relatives à la transfusion du sang, M. Guérin poursuit en ces termes: La méthode que je propose, et que j'ai expérimentée sur les animaux, a pour but de les éviter. Elle offre, en outre, des avantages spéciaux qu'il est facile de comprendre. Et d'abord, par la *communauté du sang*, c'est le sang artériel doué de toutes ses propriétés nutritives et réparatrices que l'on injecte. Cette injection de sang artériel a été faite *dans les veines* par d'autres opérateurs. Elle n'échappe pas alors aux inconvénients signalés plus haut. C'est dans une *artère* que ce liquide doit être introduit si l'on veut se rapprocher le plus possible des conditions physiologiques. Le *bout central* de l'artère du sujet qui donne le sang est mis en communication directe avec le *bout périphérique* du sujet qui doit le recevoir; le sang du premier arrive ainsi d'abord dans les capillaires, puis dans les veines et le cœur du second. Le premier organisme vient ainsi directement en aide au second organisme épuisé, et l'équilibre s'établit bientôt entre les deux torrents circulatoires. On pourrait comparer celui du sujet sain au *générateur* d'une machine.

Mais ce générateur s'épuiserait à son tour, et l'équilibre serait rompu dans un sens inverse si le second organisme recevait incessamment du premier sans rien lui rendre de ce qu'il lui emprunte. La nécessité d'une nouvelle communication vasculaire s'impose donc à nous, communication par laquelle le trop-plein qui se produirait bientôt puisse être évité. On arrive à ce résultat facilement, en abouchant le *bout périphérique* de l'artère appartenant au sujet sain au *bout central* de l'artère du sujet malade. Ainsi réunies, les deux circulations n'en font plus réellement qu'une. Chaque ondée sanguine partie du cœur de l'un d'eux va traverser la grande

(1) Conférence faite au congrès de Bordeaux.

et la petite circulation de l'autre, pour être ensuite reportée à son point de départ. Cette circulation *réciproque* n'a pas besoin d'être depuis longtemps établie pour que le sang des deux sujets soit intimement mélangé, de telle sorte qu'en prenant un globule de ce fluide devenu commun, il serait impossible de dire lequel des deux l'a engendré.

M. Guérin n'expose pas là une vaine théorie. Il a fait des expériences : les premières, sur des génisses, dans un village de Bretagne; les secondes, à l'amphithéâtre des hôpitaux de Paris, sur des chiens. Dans l'une d'elles, la communauté de la circulation est restée établie près d'une heure. Il opère la communication entre les deux systèmes circulatoires, à l'aide de tubes de caoutchouc terminés par des canules, tubes dont les travaux de M. Marey ont depuis longtemps démontré la commodité pour l'étude des phénomènes de la circulation. L'élasticité du caoutchouc imite l'élasticité artérielle; aucune coagulation ne se produit, et nul accident ne vient troubler l'expérience. Il faut noter, en effet, qu'on n'a pas à craindre ici l'entrée de l'air, comme lorsqu'on opère sur des veines où la pression est souvent moindre que la pression atmosphérique, et où, par conséquent, peut se faire une sorte d'aspiration. Dans l'arbre artériel, au contraire, la pression étant toujours positive, un danger pareil ne saurait être redouté. Le manuel opératoire recommandé par M. Guérin pour l'introduction des canules est le suivant : On découvre l'artère dans une certaine étendue; on place une pince à pression continue à l'extrémité supérieure du vaisseau dénudé; on achève de vider par la pression le segment de vaisseau découvert, et l'on place une seconde pince à l'extrémité inférieure. Rien de plus simple alors que l'introduction des deux canules, suivant les directions indiquées dans l'exposition précédente.

M. Guérin n'a jamais vu se former de caillot; au cas même où il s'en produirait un, les conséquences ne seraient pas graves. L'embolie n'irait pas obstruer le cœur ou les poumons, comme dans l'opération de la transfusion ordinaire; elle s'arrêterait dans les capillaires généraux (ceux de la main, si l'on opère sur la radiale) et y produirait un désordre médiocre et tout local.

Dans aucune de ses expériences M. Guérin n'a eu d'accidents. Les chiens qu'il a employés sont actuellement en parfaite santé.

Tel est l'exposé de ce que M. Guérin appelle la *communauté de la circulation*, et qui serait plus exactement désigné, sous le nom de *transfusion réciproque*.

En terminant son importante communication, M. Guérin fait entrevoir les applications diverses qui pourront être faites de sa découverte, soit en physiologie, soit en pathologie. L'anémie n'est pas le seul mal qu'elle pourra combattre peut-être. Qui pourrait dire les effets qu'on obtiendrait en mettant ainsi en communion étroite durant plusieurs heures, durant même plusieurs jours, un organisme malade et un organisme sain? Mais ces horizons nouveaux sont encore bien loin de la chirurgie pratique, et il faudra une étude longue et approfondie faite dans les laboratoires pour que le médecin ose porter à l'hôpital les nombreuses et fécondes applications que l'esprit peut déjà prévoir. Au reste, M. Guérin continue ses expériences, et il invite les savants à le suivre dans la voie qu'il vient de tracer.

Sur le scherlievo; par M. Barth (1).

Le scherlievo tire son nom d'un village de l'Illyrie voisin de Fiume, où il paraît avoir pris naissance. Cette maladie a été dénommée et décrite pour la première fois par le docteur Cambieri. Elle appartient à la famille de ces horribles fléaux qui ont exercé ou exercent encore leurs ravages plus spécialement dans certaines contrées, tels que le mal de Brunn en Moravie, le plan de Nérac, la falcadine de Bellune, le sibbens d'Écosse, et la raddesyge de Norwége. Leur caractère commun consiste en de vastes ulcères rongeant la face et diverses parties du corps, et laissant à leur suite de hideuses cicatrices.

Le scherlievo a fait son apparition en Illyrie vers la fin du siècle dernier. Il y aurait été importé, suivant la tradition, par des déserteurs autrichiens de l'armée du Danube. La propaga-

(1) *Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie.*

tion rapide et la maladie nécessita la création d'hôpitaux spéciaux à Fiume et à Trieste.

Lors du voyage de M. Barth, en septembre 1859, les cas de scherlievo étaient rares, et réunis, au nombre de 33, à l'hôpital de Porto-Ré.

M. Barth donne une description très-détaillée des lésions produites par cette maladie, d'après les sujets qu'il a observés et les planches dessinées d'après nature qu'il a rapportées du pays. Ces lésions n'épargnent aucun tissu; elles envahissent, elles rongent, elles détruisent la peau, les membranes muqueuses, le tissu cellulaire, les glandes, les ganglions lymphatiques, les os; elles donnent lieu à des érosions profondes, à des ulcérations irrégulières, à des suppurations fétides, à des engorgements, à des tumeurs mamelonnées, à des périostoses, à des exostoses, à des nécroses, à de vastes pertes de substance, à des cicatrices difformes et à des stigmates indélébiles.

On rencontre le scherlievo chez des individus de tout âge et de tout sexe.

Les médecins de Fiume, et notamment M. Amédée de Moulon, qui a fait une étude spéciale du scherlievo, considèrent cette maladie comme une espèce morbide à part, comme une discrasie endémico-sporadique, née et développée sous l'influence de causes toutes locales, des mauvaises conditions hygiéniques, de la misère profonde et de la malpropreté incurable dans lesquelles vivent les malheureux habitants de ces tristes et arides contrées.

M. Barth se rattache à une autre opinion, beaucoup plus probable, déjà soutenue par M. Rollet et par d'autres médecins, tant en France qu'en Italie, à savoir : que le scherlievo est une forme, une manifestation de la syphilis, portée à son maximum d'intensité par des transmissions successives, par le défaut absolu de traitement, et par l'état de déchéance organique et d'infériorité sociale de la population des environs de Fiume et de Porto-Ré.　　　　P.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité élémentaire de chimie organique; par M. BERTHELOT, *professeur au Collége de France et à l'École supérieure de pharmacie de Paris* (1).

(Suite et fin) (1).

Les aldéhydes, qui forment le sujet du livre IV, sont des corps dignes d'intérêt par la relation qu'ils présentent avec les alcools et avec les acides. Tenant, pour ainsi dire, le milieu entre les uns et les autres, ils dérivent des premiers par oxydation, et des seconds par réduction. Ils sont, d'ailleurs, partagés, d'après leurs fonctions, en plusieurs classes correspondant à celle des alcools générateurs.

Aux alcools monoatomiques correspondent les aldéhydes simples à deux équivalents d'oxygène, parmi lesquels l'aldéhyde ordinaire, le camphre du Japon, les essences d'amandes amères, de cannelle, de cumin. Aux alcools diatomiques répondent deux espèces d'aldéhyde, suivant que les deux atomes qui les constituent remplissent la même fonction ou deux fonctions distinctes. L'aldéhyde salicylique et l'essence d'anis sont deux exemples remarquables de ce dernier cas. Tous deux représentent des aldéhydes diatomiques à fonction mixte, jouant à la fois un double rôle qui, pour le premier, est celui d'aldéhyde et d'alcool, et pour le second, celui d'aldéhyde et d'éther.

Les alcools secondaires ou les carbures d'où ils dérivent peuvent également donner, par oxydation, les aldéhydes qui leur correspondent. Ces composés, désignés eux-mêmes sous le nom d'aldéhydes secondaires, possèdent des propriétés caractéristiques et distinctes. C'est parmi eux que viennent se ranger l'acétone, la benzone et les corps analogues.

Le livre V est consacré aux acides, que l'auteur divise en

(1) 1872. Chez Dunod, éditeur, 49, quai des Augustins.

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, p. 304.

deux grandes classes suivant que la fonction qu'ils remplissent est simple ou complexe. Dans le premier cas, l'acide considéré ne joue vis-à-vis des autres corps qu'un rôle unique, celui d'acide qui lui est assigné par la qualification qu'il porte ; dans le second cas, au contraire, l'acide remplit à l'égard des autres corps un rôle multiple qu'expliquent suffisamment son origine et sa constitution chimique particulière. L'existence de ces acides à fonction complexe est en effet une conséquence de la théorie des alcools polyatomiques, et l'on conçoit que ceux-ci puissent donner lieu, suivant la nature ou l'intensité de l'action qu'ils subissent, à des acides-aldéhydes, à des acides-éthers, à des acides-alcalis. Ce dernier cas, où les deux fonctions sont directement antagonistes et semblent se neutraliser l'une l'autre, est extrêmement curieux : on en a un exemple dans la glycolammine ou acide glycolammique, composé dérivé du glycol, dans lequel les deux fonctions alcool ont été remplacées, l'une par la fonction acide, 4 volumes d'oxygène s'étant substitués à 4 volumes de vapeur d'eau, l'autre par la fonction alcaline, 4 volumes de gaz ammoniac s'étant substitués aux 4 autres volumes de vapeur d'eau. C'est ce qu'exprime la formule de la glycolammine C^4H^2 (AzH^3) (O^4), comparée à la formule du glycol C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2).

L'auteur traite avec détail des différents acides qui rentrent dans ces deux grandes classes, en insistant sur leurs différents modes de formation, sur leurs propriétés physiques et la relation qu'elles présentent avec leur constitution chimique, sur les relations qui caractérisent chaque groupe en général et chaque acide en particulier. Il donne, d'ailleurs, une attention toute spéciale à ceux de ces composés dont l'usage médical est le plus répandu, tels que les acides benzoïque, oxalique, succinique, malique, tartrique, citrique, etc.

Dans le livre VI, M. Berthelot s'occupe des alcalis organiques qu'il range en deux chapitres distincts comprenant, l'un les alcalis organiques artificiels, l'autre les alcalis organiques naturels.

Les alcalis artificiels sont, en général, des hydrogènes carbonés dans lesquels une proportion plus ou moins grande d'hydrogène se trouve remplacée par un égal volume de gaz ammo-

niac. Tel est l'exemple de la benzine $C^{12}H^{4}(H^{2})$, que le gaz ammoniac change en aniline $C^{12}H^{4}(AzH^{3})$. Mais on peut les considérer, dans d'autres cas, comme des alcools dans lesquels le gaz ammoniac se substitue à volume égal à la vapeur d'eau qui existe théoriquement dans ces alcools. L'exemple de l'éthylammine $C^{4}H^{4}(AzH^{3})$ comparée à l'alcool ordinaire $C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2})$ donne une idée très-exacte de cette transformation. Du reste, le changement chimique dont il s'agit ici peut se faire en proportion variable et donner naissance à des alcalis primaires, secondaires et tertiaires, suivant que l'eau de l'alcool est remplacée par le gaz ammmoniac lui-même ou par l'alcali résultant soit d'une première, soit d'une deuxième substitution. Si l'on admet, d'un autre côté, que le gaz alcalin peut être d'une nature différente, par exemple, de l'hydrogène phosphoré, arsénié ou stibié ; que l'alcool dans lequel s'opère la substitution peut être d'une atomicité variable ; que la substitution peut être totale ou partielle, et, dans ce dernier cas, donner des composés à fonction mixte, on comprend la variété infinie d'alcalis organiques qui doit résulter de ces actions diverses. On peut s'étonner qu'ayant tant de moyens à sa disposition pour créer des alcaloïdes, la chimie ne puisse reproduire ceux qui existent à l'état naturel dans les végétaux, et qui jouissent de propriétés médicales si actives et si précieuses. Pour expliquer cet insuccès, M. Berthelot fait remarquer que, si l'on est parvenu à déterminer la nature et la proportion des éléments qui composent les alcalis naturels, on ne possède en réalité aucune notion précise sur les principes constituants qui représentent ce qu'on peut appeler la constitution rationnelle de ces alcalis. Or, dans son opinion, la synthèse de corps aussi complexes, ne peut être appliquée avec quelque chance de succès que le jour où l'on connaîtra les principes que l'on doit mettre en œuvre pour les obtenir. On peut, toutefois, en soumettant les alcalis naturels à un examen chimique approfondi, en étudiant par exemple la manière dont ils se comportent lorsqu'on les fait agir sur l'éther iodhydrique employé successivement à deux ou trois reprises, déterminer le genre auquel ils appartiennent, et savoir, par exemple, si ce sont des alcalis primaires, secondaires ou tertiaires. En traçant l'histoire des

alcaloïdes naturels en particulier, l'auteur a eu soin d'indiquer ce caractère, au moins pour ceux d'entre eux qui ont été l'objet d'expériences faites dans cette direction.

Les radicaux métalliques composés, qui forment la matière du livre VII, ont acquis, depuis quelques années, une importance scientifique considérable. Aucun d'eux n'existe dans la nature ; mais, depuis la découverte du cacodyle, qui est le plus anciennement connu parmi les corps de cette espèce, on a pu en produire un assez grand nombre par des moyens artificiels. Il est curieux de voir qu'en s'unissant au carbone et à l'hydrogène, la plupart des métaux, particulièrement le zinc, l'étain, l'arsenic, l'antimoine, constituent des composés homogènes et parfaitement définis, jouant exactement le même rôle dans leurs réactions que les métaux simples qui entrent dans leur composition.

En réunissant ces singuliers composés dans un même chapitre, M. Berthelot s'est attaché à faire ressortir la théorie générale qui embrasse leur origine, leur constitution, leurs propriétés, leur formule chimique. Il a voulu montrer comment un même métal peut, suivant sa proportion, donner naissance à des radicaux saturés ou à des radicaux incomplets ; comment, d'un autre côté, ce même métal s'unissant à des hydrures analogues au gaz ammoniac, tels que ceux de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, peut engendrer des composés de nature particulière, pouvant jouer à la fois le rôle de radical métallique et le rôle d'alcali. Enfin, il a voulu nous donner une idée de cette étrange variété de produits complexes, que la chimie peut aujourd'hui créer, et parmi lesquels ceux qui se rapportent aux radicaux arséniés comprennent tous les cas fondamentaux de la théorie.

L'histoire des amides et des nitriles qui composent le livre VIII ne présente pas moins d'intérêt que celle des radicaux métalliques composés. Les amides sont, comme on sait, des sels ammoniacaux qui, par des causes diverses, ont perdu de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau : la théorie relative à leur formation peut être calquée sur celle qui se rapporte à la formation des éthers.

Dans la classification des amides qui sont aujourd'hui très-

nombreux, M. Berthelot a fait intervenir les considérations relatives à l'acide qui peut être monobasique ou polybasique, et celles qui se rapportent à la base elle-même dont le caractère peut être de saturer l'acide d'une manière complète ou incomplète. Les produits obtenus dans ces cas divers représentent des amides de constitution différente et très-complexe; mais cette constitution mérite d'être signalée, car elle se retrouve dans l'étude de certains principes naturels.

Les nitriles diffèrent des amides en ce que, dérivant comme eux des sels à base hydrogénée, ils constituent des produits d'une déshydratation plus avancée. Il peut arriver, en effet, que la quantité d'oxygène et d'hydrogène perdue par un sel ammoniacal, au lieu de représenter deux équivalents d'eau, en représente quatre équivalents : le produit obtenu, au lieu d'être un amide, est alors un nitrile.

Dans l'exposé qu'il présente des amides et des nitriles, M. Berthelot met en évidence l'intérêt qui s'attache à plusieurs d'entre eux. Il signale en particulier : 1° l'oxamide, premier amide connu, découvert par M. Dumas en 1830; 2° le nitrile oxalique, gaz obtenu dans la distillation brusque de l'oxamide sèche, ayant la composition du cyanogène C^4Az^2, et présentant, d'ailleurs, toutes les propriétés caractéristiques de ce gaz ; 3° le formamide, obtenu par la distillation du formiate d'ammoniaque, ayant la composition C^2AzH, et possédant toutes les propriétés physiques, chimiques et médicales de l'acide cyanhydrique ; 4° les amides de l'aniline et des bases hydrogénées autres que l'ammoniaque ; 5° les deux sortes d'amides dérivées de la glycolammine, qui jouit, ainsi que nous l'avons vu, d'une fonction double ; 6° l'acide hippurique, qui est à la fois un amide en tant que dérivé de l'acide benzoïque, et un acide monobasique en tant que dérivé de la glycolammine ; 7° enfin, des amides divers, parmi lesquels l'indigo, sorte d'amide complexe, dont la composition n'est pas encore connue exactement, mais dont il expose les réactions chimiques les plus importantes.

C'est dans le livre des amides et des nitriles que l'auteur a pensé devoir ranger les composés cyaniques, tels que les acides cyanhydrique, cyanique, sulfocyanique, les urées, etc. On a

coutume d'envisager tous ces corps comme dérivés du cyanogène, et la théorie qui les rattache à ce radical composé présente en effet une netteté et une simplicité remarquables. M. Berthelot a reconnu lui même et proclamé les avantages de cette théorie. Mais, en considérant les composés cyaniques comme des amides, il a voulu mettre en relief des relations qui sont en général trop peu connues, et montrer qu'en se plaçant à ce point de vue, on peut, mieux que par tout autre moyen, rendre manifeste la constitution des amides simples et complexes dérivés des acides carbonique, formique et oxalique.

Le dernier chapitre du livre VIII, qui est en même temps le dernier de l'ouvrage, est consacré aux amides complexes d'origine animale. L'auteur désigne sous ce nom tous les principes azotés, tels que l'albumine, la fibrine, la caséine, etc., qui constituent la masse principale du tissu des animaux, et qui jouent un rôle dans le développement essentiel des jeunes tissus. Quoique la chimie ne puisse encore rien affirmer de positif sur la constitution réelle de ces corps, la théorie des amides est celle qui explique le mieux l'ensemble des réactions qu'ils produisent. Nous partageons, toutefois, la réserve exprimée par l'auteur, et nous pensons, comme lui, que cette théorie a besoin d'être confirmée par une étude plus précise et plus complète. Quoi qu'il en soit, le chapitre dont il s'agit renferme des détails aussi utiles qu'intéressants sur l'histoire en particulier des diverses substances de cet ordre, tels que l'albumine, la caséine, la syntonine, la fibrine, le gluten, les peptones et les albuminoses, la substance amyloïde, la kératine, l'osséine, la gélatine, la chondrine, la chitine. Les renseignements qu'il donne sur l'hémoglobine, l'hématine, l'hémine, sur les matières colorantes de la bile, telles que la bilirubine, la biliverdine, la bilifuscine, ont surtout un grand intérêt au point de vue des recherches de chimie pathologique et de chimie légale.

En résumé, nous considérons le *Traité élémentaire de chimie organique* de M. Berthelot comme un excellent ouvrage particulièrement propre à faire connaître les nouvelles méthodes dont on dispose aujourd'hui pour reproduire par voie synthé-

tique les composés organiques de la nature la plus diverse, comme aussi à mettre en relief les rapports de composition qui existent entre ces divers produits, et qui permettent d'obtenir leurs transformations réciproques. Les travaux nombreux et importants que M. Berthelot a accomplis dans cette direction, la haute position qu'il occupe dans la science, le soin qu'il a apporté dans la rédaction de son livre, tout nous donne l'assurance que l'ouvrage qu'il offre aujourd'hui à la jeunesse des écoles sera, pour elle, d'une très-grande utilité, et que dans les notions multipliées et méthodiques qui y sont répandues comme à profusion, elle trouvera une source d'applications des plus fécondes et des plus précieuses.

B. Buignet.

Librairie J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

Aide-Mémoire de pharmacie, *Vade-mecum* du phamacien à l'officine et au laboratoire; par Eusèbe Ferrand, pharmacien, à Paris. — Paris, 1873. 1 volume in-12, cartonné de XII-687 pages, avec 184 figures intercalées dans le texte. 6 fr.

Pour faciliter les recherches, M. Ferrand a adopté la forme de dictionnaire. Réunir les éléments divers dont se compose l'histoire d'un médicament; grouper dans un cadre restreint et méthodique les origines, la composition, l'action physiologique et les applications thérapeutiques nombreuses des substances qui font partie de notre matière médicale; rassembler toutes ces informations précieuses, dispersées dans des ouvrages volumineux et spéciaux, ou enfouies au milieu de développements considérables; essayer de résoudre les graves problèmes si souvent posés au savoir et à la sagacité du pharmacien, soit qu'il s'agisse de dévoiler une fraude commerciale, d'éclairer une question d'hygiène ou de retrouver les traces d'un crime mystérieux, tel est le but que l'auteur s'est proposé. Ce livre sera donc très-utile non-seulement aux pharmaciens et aux élèves en pharmacie, mais encore aux médecins.

F. Savy, libraire-éditeur, 24, rue Hautefeuille.

Précis de chimie légale. Guide pour la recherche des poisons, l'examen des armes à feu, l'analyse des cendres, l'altération des écritures, des monnaies, des taches dans les expertises chimico-légales à l'usage des médecins, pharmaciens, chimistes, experts, avocats, etc; par A. Naquet, professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris.—Paris, 1873. 1 volume in-18 avec 18 figures dans le texte. Prix : 3 francs.

Du tabac, son histoire, ses propriétés, son usage nuisible à la santé, à la morale et aux grands intérêts sociaux; par Aug. Gaffard, pharmacien-chimiste à Aurillac.

L'auteur de ce livre intéressant a reçu plusieurs récompenses; il a obtenu la médaille de vermeil au dernier concours ouvert par l'Association française contre l'abus du tabac et des boissons alcooliques.

Chez Chapoulaud frères, à Paris, 4, rue Honoré-Chevalier, et à Limoges.

VARIÉTÉS.

Sur l'origine botanique et les caractères des rhubarbes officinales.

Les bonnes rhubarbes officinales, qu'elles prennent le nom de R. de Moscovie ou de R. de la Chine, semblent provenir d'une espèce botanique unique, qui croît au Tibet, vers le 40e degré de latitude, dans ces déserts qu'on est habitué à considérer comme de vastes plateaux de sable, mais qui sont en réalité des citadelles inaccessibles, formées d'étages superposés de roches à pic, dont les Européens n'ont que bien rarement et difficilement franchi les contre-forts escarpés. C'est de là que M. Dabry s'est procuré, vers 1868, quelques pieds de la véritable rhubarbe officinale. On ne sait comment il s'est procuré ces plantes, ravies sans doute en secret par quelque Chinois industrieux au sol sacré des lamaseries dont de terribles imprécations écartent le commun des mortels. Kauss, Boerhaave et Pallas, comme, de notre temps, les explorateurs du Meikiong, paraissent n'avoir

connu la véritable rhubarbe que par les récits des trafiquants qui la transportaient du Tibet, soit vers Kiatcha, l'entrepôt principal de la Russie, soit vers la Chine. Linné n'aurait donc écrit qu'un à peu près en indiquant que la rhubarbe asiatique croît « *ad murum Chinæ.* » L'origine réelle est bien plus occidentale, sans doute. On savait toutefois depuis longtemps que cette plante est pourvue de feuilles à nervures palmées ou digitées et profondément incisées sur les bords ; et c'est là ce qui a porté les auteurs à penser que le médicament asiatique de première qualité était produit par une espèce du même groupe que le *Rheum hybridum*, probablement par le *R. palmatum*. C'est même à cette opinion que s'est arrêté Guibourt, après avoir cultivé et étudié toutes les espèces de *Rheum* qu'il pouvait se procurer à Paris. Mais M. G. Planchon a établi que les racines du *R. palmatum*, telles qu'elles se trouvent dans la collection de Guibourt, ne présentent pas les caractères histologiques de la rhubarbe de Chine ou de Moscovie du commerce. On n'avait pas sans doute jusqu'ici tenu compte de ce que disent de la plante à la rhubarbe les auteurs du *Pun-Tsao* chinois, à savoir que ses feuilles sont « vertes dans le premier mois, et, quand elles sont très-développées, aussi larges qu'un éventail et ressemblant à celles du Ricin commun, » et que l'axe de cette plante est très-gros, long d'un à deux pieds, très-gros, recouvert d'une écorce noire, molle, humide et contenant un aubier jaune. Ces caractères, dit M. Baillon, se retrouvent bien dans la plante envoyée par M. Dabry à la Société d'Acclimatation, et qui, arrivée à Paris dans un état déplorable, eût été perdue si M. Soubeiran ne l'avait remise à un très-habile horticulteur, M. L. Neumann, qui put sauver quelques bourgeons demeurés intacts au milieu de cette masse putréfiée. Ces bourgeons, convenablement cultivés, ont donné quelques pieds, dont l'un fut confié à M. Giraudeau, chez lequel il a fleuri, dans la propriété de la vallée de Montmorency, et dont l'autre est cultivé à Paris, dans le jardin de la Faculté de médecine. Il a donné là des feuilles d'un mètre et demi environ de longueur, et dont le limbe, un peu plus large que long, est orbiculaire, profondément quinquélobé et incisé, cordé à la base, d'un vert pâle, glabre en dessus, tout chargé en dessous d'un fin duvet blanc qui n'en altère pas la

teinte verte. Les inflorescences, hautes de 2 mètres environ, ramifiées, foliées, montantes au sommet, sont chargées de nombreuses espèces de fleurs blanchâtres, remarquables par la profondeur de leur réceptacle convexe et par la couleur verte de leur disque. L'axe de cette plante, pour laquelle M. Baillon a proposé le nom de *Rheum officinale*, est une tige aérienne épaisse, courte, ramifiée, tandis que les portions souterraines sont peu volumineuses, cylindriques, peu utiles par conséquent dans la pratique et se détruisent rapidement, si bien qu'on ne les importe que rarement et en petite quantité en Europe. C'est là l'inverse de ce qui arrive pour les rhubarbes européennes, dont la racine, plus développée, est généralement la portion employée avec une légère portion des tiges. Mais l'inverse est vrai pour la véritable rhubarbe du Tibet, dont la portion employée en médecine est surtout la tige ou les rameaux aériens. De là les caractères particuliers du médicament tel qu'on le trouve dans le commerce. Il est caractérisé par sa couleur, son odeur et sa saveur, retrouvées dans la plante vivante venue du Tibet, et surtout par les taches étoilées nombreuses qu'on observe par la section de certaines de ces portions. La prétendue écorce noirâtre qu'on enlève en mondant cette rhubarbe n'est autre chose que la masse de bases de feuilles et d'ocréas qui persistent à la surface de la tige aérienne. Comme les tiges des *Rheum* qu'on sème dans nos pays se comportent comme de véritables sympodes et qu'en somme ce sont des tiges à la surface desquelles il y avait non-seulement des feuilles, mais encore des bourgeons axillaires, il n'est pas étonnant que ces bourgeons, séparés de la plante mère, développent avec facilité des racines adventives qui en permettent la reproduction très-facile et qui nous assurent pour l'avenir un grand nombre de pieds de cette plante magnifique au point de vue ornemental et susceptible d'être cultivée en pleins champs dans notre pays, où elle donnera des produits abondants et où elle a supporté déjà un hiver de — 20 degrés. Les taches étoilées de la rhubarbe ne sont donc que des sections tranversales ou plus ou moins obliques des racines adventives qui pénètrent par leur base jusque dans la masse parenchymateuse de la tige, et il n'est pas étonnant qu'elles présentent une moelle, des rayons médullaires et des

portions triangulaires de parenchyme et de bois interposées. C'est là ce qui pourra toujours, dans la pratique, servir à distinguer les rhubarbes dont on emploie les portions caulinaires de celles dont la racine est la seule partie qui se trouve dans le commerce. J. L. S.

Sur l'action du chlore sur l'aldéhyde et sur un nouveau chloral; par MM. KRAEMER et PINNER (1).

Lorsqu'on fait passer un courant lent de chlore pendant vingt-quatre heures dans l'aldhéide contenue dans un ballon et refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant, on observe que le liquide se trouble et qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Si l'on chauffe alors le ballon graduellement à 100° et qu'on arrête l'opération, on trouve un liquide épais, coloré ou brun.

Ce liquide commence à bouillir vers 90°, mais la majeure partie passe entre 160° et 180°; à 200°, la distillation est terminée et il reste un résidu de charbon assez abondant.

On soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée et l'on recueille la partie qui passe entre 163 et 165°; on peut encore l'agiter avec de l'acide sulfurique et l'on rectifie la couche supérieure.

Le produit rectifié est un liquide oléagineux incolore; il attire rapidement l'humidité, se combine avec dégagement de chaleur avec l'eau et avec l'alcool. Les analyses de ce corps et la densité de vapeur conduisent à la formule $C^4H^3Cl^3O$, qui est celle du *chloral crotonique.* L'aldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se change en aldéhyde crotonique C^4H^6O, sur laquelle le chlore agit par substitution. On a donné à ce corps le nom de chloral, parce qu'il possède les réactious caractéristiques du chloral ordinaire.

Le chloral crotonique forme avec l'eau un hydrate $C^4H^3Cl^3O+H^2O$, qui cristallise en lamelles très-minces, blanches, soyeuses. Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft. Bulletin de la Société chimique.*

dans l'alcool. Il distille facilement avec l'eau, et ses vapeurs attaquent fortement les yeux. Une solution de potasse le décompose; il se produit un liquide dense, oléagineux, d'une odeur particulière, bouillant de 79 à 80° qui serait l'*allylène dichloré*, $C^3H^2Cl^2$. Il se forme en même temps dans cette réaction du chlorure de potassium, du formiate de potasse et de l'eau.

L'acide nitrique oxyde ce chloral; il en résulte un nouvel acide, l'*acide trichlorocrotonique*, $C^4H^3Cl^3O^2$, bouillant entre 234 et 236°, qui se solidifie par le refroidissement, qui est peu soluble dans l'eau et qui donne des sels cristallisables. P.

Sur la congélation de l'eau; par M. Tellier.

D'après l'auteur, l'eau ordinaire peut être amenée, sans se congeler, à 3 ou 4 degrés au-dessous de zéro, dans un vase de verre; on peut l'agiter vivement sans qu'elle se solidifie: cependant une secousse très-brusque détermine souvent la congélation. La moindre parcelle de givre ou de glace, tombant dans le liquide, provoque immédiatement la production d'aiguilles de glace qui se propagent dans la masse, et en même temps la température remonte à zéro. Ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux que présentent les solutions sursaturées.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

Transformation de l'essence de térébenthine en cymène; par M. A. Oppenheim (1). — **Sur le bibromure de térébène**; par MM. R. Biedermann et A. Oppenheim (2). —

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 627.
(2) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 94.

Comparaison du cymène provenant de l'essence de térébenthine avec celui que fournit l'essence de citron; par le même (1).

M. Barbier en France et M. Oppenheim en Allemagne ont effectué presque simultanément la transformation de l'essence de térébenthine en cymène par le même procédé (2). Ils traitent l'hydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16},2H^2O^2$ par le brome : à la température de fusion de l'hydrate, une réaction s'accomplit et donne naissance à un produit épais qui semble renfermer, entre autres composés bromés, un bibromure d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}Br^2$. Ce corps, fort peu stable, se détruit par l'action de la chaleur en formant de l'acide bromhydrique et du cymène $C^{20}H^{14}$

$$C^{20}H^{16}Br^2 = C^{20}H^{14} + 2HBr.$$

En faisant agir le brome sur l'essence de térébenthine fortement refroidie, M. Oppenheim a obtenu le même bromure sans passer par l'hydrate de cette essence. Dans les mêmes conditions, l'essence de citron donne également un dérivé bromé que la chaleur décompose avec formation de cymène. L'auteur a comparé les deux cymènes ainsi obtenus (l'essence de térébenthine employée était celle du pin austral), et les considère comme identiques; tous deux, du moins, oxydés par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donnent de l'acide téréphtalique et de l'acide acétique, mais l'identité des produits d'oxydation ne suffit pas pour établir l'identité des composés générateurs : les corps métamères, par exemple, quoique différents les uns des autres, fournissent des produits d'oxydation identiques.

Synthèse du camphre; par M. A. Oppenheim (3). — Dans le cours des recherches précédentes, l'auteur voulant établir si le cymène fourni par l'essence de térébenthine est ou non un mélange de deux isomères, a fractionné les produits

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 628.

(2) La note de M. Oppenheim est du 12 février et celle de M. Barbier du 19 janvier. (Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 2 et 16.)

(3) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 631.

obtenus dans l'oxydation de ce corps : or il lui est arrivé d'observer, pendant ces opérations, le dépôt d'une matière blanche cristalline dans le tube du réfrigérant incliné qui ramenait à l'appareil les vapeurs de carbure non attaqué, mais une seule fois cette matière fut assez abondante pour qu'on puisse en faire l'étude.

On avait traité une vingtaine de grammes de cymène de l'essence de térébenthine, et le poids du produit cristallisé recueilli s'élevait à un gramme et demi. Son odeur et son apparence étaient celles du camphre. Au premier abord on le considéra comme un produit bromé, mais l'analyse n'y décela que des traces de brome et sa composition fut trouvée identique à celle du camphre des Laurinées $C^{20}H^{16}O^{2}$ L'étude de ses propriétés physiques tend à le faire considérer comme identique à ce dernier. L'odeur, l'aspect, la manière de se sublimer, etc., sont identiques; le point de fusion 162° est à la vérité inférieur de 13° à celui du camphre, mais l'auteur fait remarquer avec raison que la purification d'une aussi petite quantité de matière n'est pas possible et qu'une trace d'impureté suffit pour abaisser beaucoup le point de fusion d'une substance de ce genre.

En 1858, M. Berthelot, en oxydant sous l'influence du noir de platine le camphène $C^{20}H^{16}$ préparé en partant du chlorhydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}.HCl$, a obtenu une matière qui lui a paru identique avec le camphre du Laurus camphora (1). En 1867, le même auteur, en oxydant l'essence de térébenthine par le permanganate de potasse, a isolé, entre autres produits, une petite quantité d'une matière semblable au camphre (2).

D'après M. Oppenheim, il serait vraisemblable que le camphre prît naissance dans ces expériences par l'intermédiaire du cymène. Il en donne pour raisons que l'essence de térébenthine oxydée directement ne lui a pas donné de camphre et qu'il n'a pu en obtenir non plus en traitant le bromure de térébène $C^{20}H^{16}Br^{2}$ par l'oxyde d'argent. D'autres explications sont ce-

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 267.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 35 et ce recueil, V. p. 278.

pendant possibles ; on peut, par exemple, supposer la présence d'une petite quantité de camphène dans son cymène, d'autant plus vraisemblablement que M. Barbier a été amené à considérer le produit de l'action du brome sur l'essence de térébenthine comme renfermant des bromhydrates plus ou moins bromés ; dans cette hypothèse, la génération du camphre dans l'expérience de M. Oppenheim se rapprocherait beaucoup de la première observation de M. Berthelot. L'importante communication du chimiste allemand soulève donc un certain nombre de questions fort intéressantes.

Sur la nataloïne; par M. W. A. Tilden (1) ; — **Sur la préparation de l'acide chrysammique**; par M. W. A. Tilden (2). — La nataloïne est une substance découverte récemment par M. Flückiger dans l'aloès. (Voir ce volume, p. 316). D'après M. Tilden, cette substance se distingue de l'aloïne et de la barbaloïne par plusieurs propriétés, parmi lesquelles il cite la suivante comme caractéristique : traitée par l'acide nitrique, elle ne forme pas d'acide chrysammique, mais un mélange d'acides picrique et oxalique. Le chlore, le brome et l'iode ne donnent pas avec la nataloïne de produits de substitution. Traitée par le chlorure d'acétyle, elle fournit un composé cristallisé dont l'analyse correspond à la formule $C^{74}H^{40}O^{34}$, et que l'auteur considère comme de la nataloïne hexacétylée $C^{50}H^{22}(C^{4}H^{3}O^{2})^{6}O^{22}$. Fondue avec la potasse, la nataloïne donne de l'acide paraoxybenzoïque et de l'orcine (β) ; or on sait que M. Hsilawetz, en traitant de la même manière l'aloès succotrin a obtenu de l'acide paraoxybenzoïque et de l'orcine (α) isomère de la précédente.

L'aloïne que l'on extrait de l'aloès des Barbades (barbaloïne) semble être la meilleure matière première pour préparer l'acide chrysammique. Suivant l'auteur, elle donne beaucoup plus de produit que celle qui provient des autres sortes d'aloès. On opère de la manière suivante : On agite de l'aloès des Barbades avec sept ou huit fois son poids d'eau bouillante aiguisée

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 486.

(2) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 486.

d'un peu d'acide chlorhydrique ; on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures, puis l'on décante et on évapore le liquide en consistance sirupeuse. Le produit renferme deux jours après une masse cristalline que l'on sépare d'une eau mère sirupeuse et colorée en la comprimant dans du papier buvard. On obtient ainsi de 20 à 25 p. 100 de barbaloïne. Cette matière, séchée, pulvérisée et traitée par six fois son poids environ d'acide azotique fumant, donne un mélange qui, additionné d'eau, laisse déposer de l'acide chrysammique. En ajoutant de l'acétate de soude à la liqueur, l'acide azotique libre se trouve saturé et une nouvelle quantité de produit se dépose.

Métallurgie et purification du bismuth; par M. H. Tamm (1).—Les minerais de bismuth traités aujourd'hui présentent des compositions très-variées ; aussi la métallurgie de ce corps est-elle très-différente suivant la composition de la matière première.

Les minerais les plus purs renferment du bismuth métallique mélangé d'oxyde, de sulfure, de carbonate, de sulfate et même de chlorure. On se contente de les fondre avec du charbon en poudre et un flux alcalin, par exemple un mélange de carbonate de potasse et de chlorure de sodium, ou bien de cyanure de potassium et du même chlorure. Mais ces minerais sont de plus en plus rares.

Ceux qui contiennent du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine sont, au contraire, un peu plus abondants, et l'Angleterre en reçoit annuellement des quantités assez considérables provenant de l'Amérique du Sud. Presque tous sont sulfurés. L'auteur conseille de les traiter en profitant de ce que le sulfure de bismuth, comme son carbonate, se trouve réduit par le charbon en présence des fondants alcalins, tandis que le sulfure de cuivre reste inattaqué. Il fond le minerai avec du sel marin et du charbon de bois pulvérisé, ou mieux avec le même mélange additionné de carbonate alcalin, mais il ajoute préalablement un peu de soufre pour assurer la transformation en sulfure de tout le cuivre que contient le minerai. Le métal ainsi purifié

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 85 et 100.

ne renferme que des traces de cuivre. Quand le minerai est chargé d'oxydes en grande proportion, il suffit d'augmenter la quantité de soufre ajouté : dans ce cas, l'auteur ajoute au minerai un peu moins que son poids du mélange suivant : carbonate de soude, 5 parties ; sel marin, 2 parties ; soufre, 2 parties, et charbon de bois pulvérisé, 1 partie. Le plus souvent, la proportion de flux à employer peut être considérablement diminuée. Dans tous les cas, l'emploi du fer dans cette opération doit être écarté, ce métal réduisant rapidement le sulfure de cuivre.

Toutefois cet emploi du soufre, proposé ici pour la première fois en métallurgie, présente un inconvénient : il entraîne la perte d'une certaine quantité de bismuth pouvant s'élever dans certains cas à 8 p. 100. D'autre part, il permet de traiter des minerais très-riches en cuivre. L'auteur ajoute que la même méthode permet de séparer le plomb de l'antimoine : un alliage de ces deux métaux fondu avec du soufre en proportion convenable donne un culot d'antimoine pauvre en plomb, tandis que le sulfure de plomb qui se trouve au-dessus ne retient que peu d'antimoine sulfuré. Il résulte de là que les minerais de bismuth plombifères peuvent également donner du bismuth relativement pur par la même méthode.

Le bismuth métallique pur présente à la cassure des caractères tellement nets qu'on a rarement besoin de recourir à un essai pour reconnaître sa pureté : il est brillant et rougeâtre. L'arsenic rend sa structure lamelleuse et le blanchit, le soufre le noircit, l'antimoine lui donne une cassure nette et à petites facettes, le plomb modifie ses cristaux dont la surface devient grenue, etc. Pour purifier le bismuth, il est indispensable cependant de rechercher exactement par les méthodes ordinaires de l'analyse quels sont les corps qui le souillent.

La séparation de l'arsenic se fait, ainsi que celle du soufre, en plongeant des lames de fer dans le métal fondu sous une couche de borax : il se forme de l'arséniure ou du sulfure de fer qui se séparent et se solidifient.

Celle de l'antimoine ne s'opère que très-partiellement par le même procédé. On l'obtient, au contraire, rapidement en fondant le métal avec de l'oxyde de bismuth ajouté dans la pro-

portion de 2 à 3 parties pour une d'antimoine à éliminer : l'oxyde de bismuth est réduit, et de l'antimoine oxydé vient se séparer à la surface. D'après l'auteur on peut obtenir ainsi la séparation complète des deux métaux.

Le traitement par le soufre, indiqué plus haut, ne donne pas du bismuth absolument exempt de cuivre. M. Tamm obtient du bismuth pur de cuivre en fondant le métal à une température assez basse, ajoutant 1/6 de sulfocyanate de potasse : une réaction s'établit qui élève rapidement la température au rouge vif, le sulfocyanate se décomposant et brûlant avec projection d'étincelles. Après que la réaction s'est achevée dans le creuset couvert, on brasse la masse avec une spatule en terre, et dès que la scorie s'est solidifiée, on coule le métal qui est pur.

Quant au plomb, sa séparation complète est la plus difficile, et l'auteur avoue n'avoir pu encore la réaliser d'une manière satisfaisante.

Aucun traitement ne donne d'un seul coup du bismuth purifié de tous les corps précédents, alors même que le plomb ne se rencontre pas dans le métal brut. Mais l'ensemble des traitements indiqués permet d'atteindre le résultat cherché : on sépare d'abord le cuivre, et la plus grande partie du plomb se trouve éliminée par la même opération, ainsi qu'un peu d'antimoine et d'arsenic ; on enlève ensuite l'antimoine, puis l'arsenic et enfin le soufre.

Recherches sur l'orcine; par M. J. Stenhouse (1). — Ces reherches sont relatives aux dérivés chlorés et bromés de l'orcine des lichens.

L'auteur a préparé la pentachlororcine $C^{14}H^{3}Cl^{5}O^{4}$ par l'action ménagée d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur l'orcine. Après douze ou vingt heures on obtient un produit cristallisé qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone. La pentachlororcine constitue des prismes volumineux, fusibles à 120°, solubles dans la benzine. Soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, elle s'altère et fournit deux composés : de la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 174.

trichlororcine $C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$ et un corps dont la nature n'a pas été bien déterminée, mais qui rappelle la chloropicrine.

En cherchant à préparer la pentachlororcine par l'acide chlorhydrique et l'hypochlorite de chaux, l'auteur a obtenu des cristaux blancs, fusibles à 140°, qu'il regarde comme un hypochlorite de pentachlororcine.

La trichlororcine s'obtient plus facilement en faisant agir l'acide iodhydrique sur la pentachlororcine : de l'iode est mis en liberté et une substitution inverse de l'hydrogène au chlore s'effectue en partie. Le produit se sépare sous forme d'une huile qui cristallise par le refroidissement. On purifie par cristallisation dans l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide acétique. La trichlororcine constitue des lames brillantes, peu solubles dans le sulfure de carbone, plus solubles dans la benzine, très-solubles dans l'éther et l'alcool, fusibles à 123°, décomposables par la chaleur. L'action de l'acide iodhydrique sur ce corps peut conduire par substitution inverse complète à la reproduction de l'orcine.

La pentabromorcine $C^{14}H^{3}Br^{5}O^{4}$ s'obtient en ajoutant peu à peu de l'orcine en poudre à un mélange d'eau et de brome. Le produit est purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone. Il présente les mêmes réactions que la pentachlororcine, fond à 126° et donne naissance, sous l'influence de l'acide iodhydrique, à la tribromorcine qui a été antérieurement étudiée.

Lorsqu'on traite la résorcine, comme l'orcine, par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on obtient la pentachlororésorcine $C^{12}HCl^{5}O^{4}$ qui forme des cristaux fusibles à 92°, peu solubles dans l'eau bouillante avec laquelle elle se combine pour former un hydrate. De même la résorcine peut donner un dérivé pentabromé.

Sur l'acide acrylique; par M. E. Linnemann (1). — L'acide acrylique pur cristallise à + 7°. Il se combine aux hydracides en donnant des composés qui présentent la même composition que les acides propioniques chloro, bromo, ou iodo substitués

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 95.

$C^6H^4O^4 + HBr = C^6H^5BrO^4$, acide bromopropionique.
$C^6H^5BrO^4$, bromhydrate d'acide acrylique.

L'auteur a comparé entre elles les deux séries d'isomères ainsi obtenues. Il a vu que le bromhydrate et l'iodhydrate d'acide acrylique sont identiques avec les acides bromopropionique et iodopropionique. La combinaison chlorhydrique, au contraire, fond à 20°, tandis que l'acide chloropropionique fond à 40° : de plus, ces deux corps donnent des éthers à points d'ébullition différents.

Sur les produits de la distillation du sucre avec la chaux; par M. R. Benedikt (1). — L'auteur a repris l'étude des corps que l'on obtient lorsqu'on distille le sucre en présence de la chaux. Il a obtenu de l'acétone, de la métacétone $C^{12}H^{10}O^2$ découverte par M. Fremy, et une substance à point d'ébullition élevé (210°), dont l'analyse conduit à la formule $C^{18}H^{14}O^2$, c'est-à-dire isomérique avec la phorone, et qu'il désigne sous le nom d'*isophorone*.

Ce corps semble dériver de l'acétone par élimination d'eau

$$3C^6H^6O^2 = C^{17}H^{14}O^2 + 2H^2O^2.$$
$$\text{Acétone.} \quad \text{Isophorome.}$$

La densité de vapeur (5,2) correspond à la formule indiquée, Par oxydation l'isophorone fournitde l'acide acétique. Soumise à l'action de l'acide phosphorique anhydre, elle perd de l'eau et donne un carbure $C^{18}H^{12}$ que l'auteur regarde comme différent des carbures connus. Les autres réactions étudiées avec l'isophorone sont peu nettes.

L'auteur a cherché à déterminer la nature de la métacétone, mais il n'a obtenu avec ce corps que des dérivés résineux.

Les produits liquides de la distillation du sucre avec la chaux renferment encore quelques autres composés, mais qui sont trop peu abondants pour qu'on puisse les isoler. Les gaz qui se dégagent en même temps qu'eux sont formés presque exclusivement de gaz des marais souillé par des traces de carbures $C^{2n}H^{2n}$.

Jungfleisch.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 303.

Le Gérant : Georges MASSON.

1358 — Paris. — Imprimerie Cusset et Cᵉ, rue Racine, 26.



Nouvelles expériences pour démontrer que le germe de la levûre qui fait le vin provient de l'extérieur des grains de raisin; par M. L. Pasteur.

J'ai préparé quarante ballons à cols sinueux du genre de ceux qui m'ont servi à démontrer que l'altération des matières organiques est due à des germes d'organismes microscopiques en suspension dans l'atmosphère, avec cette différence, toutefois, que la tubulure du ballon étirée en col de cygne n'est pas seule. Chaque ballon porte une seconde tubulure droite fermée par un tube en caoutchouc muni d'un bouchon de verre. Dans les quarante ballons j'introduis du moût de raisin filtré parfaitement limpide, et qui, comme tous les liquides un peu acides que j'ai employés autrefois, demeure intact après son ébullition, quoique l'extrémité du col sinueux soit ouverte.

Dans quelques centimètres cubes d'eau, je lave un fragment d'une grappe de raisin. Au microscope, je constate l'existence d'une multitude de corpuscules organisés, ressemblant, à s'y méprendre, soit à des spores de moisissures, soit à une levûre alcoolique, soit enfin à du *mycoderma vini*. Cela fait, dans dix des quarante ballons, je ne sème rien ; dans dix autres, je dépose, à l'aide de la seconde tubulure droite dont j'ai parlé, quelques gouttes du liquide d'eau de lavage des grains de raisin. Dans une troisième série de dix autres ballons, je dépose quelques gouttes du même liquide, mais préalablement porté à l'ébullition et refroidi.

Enfin, dans les dix ballons restants, j'introduis une goutte de jus de raisin pris dans les grains mêmes, non écrasés. A cet effet, la seconde tubulure droite est un peu recourbée et effilée en pointe fine fermée à la lampe. Cette pointe, à laquelle on a fait au préalable un trait de lime, est enfoncée dans un grain de raisin et, lorsqu'on sent que la pointe effilée touche au support sur lequel se trouve le grain, on presse légèrement, de façon à briser cette pointe au trait de lime ; alors, si l'on a eu soin de déterminer une faible diminution de pression de l'air du ballon, une goutte du jus intérieur du grain de raisin pé-

nètre dans le ballon; on retire la pointe effilée et on la ferme à la lampe immédiatement.

Voici les résultats de ces quatre séries d'expériences comparatives. La première série ne donne aucune production; le moût de raisin reste intact, et il pourra rester tel pendant des années; dans la deuxième série, on voit apparaître des flocons de *mycelium* et de la levûre de bière, et les jours suivants du *mycoderma vini*. Au bout de quarante-huit heures, les dix ballons sont en pleine fermentation si l'on opère à la température de l'été. La troisième série n'a pas donné un seul ballon altéré, le moût est resté limpide comme dans les dix ballons de la première série et il restera tel indéfiniment. Enfin, dans la quatrième série, un seul ballon s'est altéré par suite des causes d'erreurs inévitables dans des expériences aussi délicates.

La conclusion de ces expériences n'est pas douteuse. La levûre qui fait fermenter le raisin dans la cuve de vendange vient de l'extérieur et non de l'intérieur des grains.

Sur la génération des ferments ; par M. E. Frémy.

Plusieurs mois se sont écoulés depuis ma dernière communication sur les phénomènes de fermentation; pendant ce temps j'ai poursuivi mes recherches avec ardeur et j'ai consacré tout l'été à des expériences qui, je l'espère, pourront jeter un jour nouveau sur la génération des ferments.

J'aurais voulu ne prendre la parole, devant l'Académie, qu'après avoir complété les essais que je fais en ce moment et qui se rapportent à la fermentation du suc de raisin.

Mais la communication de M. Pasteur, que l'Académie vient d'entendre, m'impose l'obligation de présenter immédiatement quelques observations à notre savant confrère.

L'Académie connaît la différence fondamentale qui existe entre la théorie de M. Pasteur, sur la génération des ferments, et celle que je soutiens.

M. Pasteur admet qu'une liqueur ne fermente que lorsqu'elle a reçu les germes de ferments que l'air charrie sans cesse et qu'il sème dans les milieux fermentescibles.

Moi je prétends que les fermentations qui se produisent, comme on le sait, en tous lieux et en toutes saisons, ne peuvent pas être soumises au hasard des poussières atmosphériques, et que les ferments, semblables aux principes immédiats des végétaux et aux autres organismes, sont créés par l'organisation même.

Il est bien entendu que cette théorie ne me fait pas fermer les yeux sur les phénomènes de décomposition *accidentels* et *secondaires* dus aux spores répandus inégalement dans l'air, dont l'existence est prouvée depuis si longtemps, mais qui ne se retrouvent plus dans un air purifié par la pluie.

Toutes les argumentations de M. Pasteur reposent sur une confusion inadmissible que notre confrère veut établir entre l'action des moisissures et celle des ferments.

Je l'ai déjà signalée précédemment, et elle se présente de nouveau dans la communication que l'Académie vient d'entendre.

Lorsqu'on demande à M. Pasteur de démontrer dans l'air la présence des germes de ferments, il répond en prouvant que l'air contient des spores de moisissures.

C'est le même système d'argumentation que M. Pasteur emploie encore aujourd'hui : sa communication a pour but d'établir qu'il existe à la surface du raisin des spores qui produisent des moisissures et que ces moisissures déterminent ensuite la fermentation du suc de raisin.

J'admets parfaitement ce fait, et je soutiens que, loin de confirmer la théorie de M. Pasteur, il vient appuyer les idées que j'ai émises sur la génération des ferments.

En effet, dans mes communications précédentes, j'ai démontré que les ferments pouvaient être engendrés par les cellules vivantes, par les organismes les plus divers et *même par les moisissures* : le mémoire que je prépare confirmera toutes ces assertions.

Le fait observé par M. Pasteur rentre donc dans les phénomènes secondaires de fermentation que j'ai signalés : *mais il n'explique en aucune façon la fermentation du moût de raisin qui se produit directement, sans l'intermédiaire des moisissures et sous l'influence du ferment que les cellules du fruit engendrent.*

Note sur les Ipécacuanhas striés; par M. PLANCHON.

On sait que les auteurs de matière médicale désignent sous le nom d'*Ipécacuanha strié* des racines émétiques qui se distinguent des autres sortes d'ipecacuanhas par les stries longitudinales qui marquent leur surface. Cette sorte paraissait parfaitement caractérisée et son histoire complétement éclaircie, lorsque parut il y a quelques années un mémoire de M. Vogl (1) sur les *Ipécacuanhas* de la collection pharmacologique de Vienne. En comparant les espèces décrites dans ce travail avec celles de la collection Guibourt, il me parut que les mêmes noms étaient attribués à des espèces différentes. Une sorte d'Ipécacuanha strié, que je pus voir à la même époque à la Pharmacie centrale de M. Dorvault, vint me confirmer encore dans l'opinion qu'il y avait à reprendre cette étude et j'engageai successivement plusieurs de nos étudiants à le faire dans leur thèse inaugurale. M. Georges Durand (2), en examinant la structure des diverses sortes d'ipécacuanhas, indiqua que l'*Ipécacuanha strié* de Vogl ne répondait pas par ses caractères anatomiques à ceux de la sorte ainsi nommée dans la collection Guibourt. M. Thénot (3), préparateur d'histoire naturelle à l'École de pharmacie, poussa plus avant cette étude et moutra que dans la collection de l'École il existait en réalité deux espèces d'*Ipécacuanhas striés*, bien différentes par leurs caractères anatomiques. Ce résultat fut plus tard confirmé par M. Charles Ménier (4) qui, passant en revue toutes les espèces vraies ou fausses d'ipécacuanhas, en fit l'examen microscopique.

(1) Vogl, *Zeitschrift des œsterr. Apothekervereins,* d'après Wiggers et Hüsemann, *Jahresbericht der Pharmacognosie,* etc., 1867, p. 64.

(2) Georges Durand. *Étude des différentes racines d'Ipécacuanha du commerce* (*Thèses de l'Ecole de pharmacie de Paris,* 1870).

(3) L. Thénot. *De la Cellule végétale; de son importance au point de vue de la matière médicale* (*Thèses de l'École de pharmacie de Paris,* 1870).

(4) Ch. Ménier. *Des Ipécacuanhas* (*Thèses de l'École de pharmacie de Paris,* 1871).

Il résulte de ces travaux que sous le nom d'*Ipécacuanha strié* les auteurs ont généralement confondu deux racines bien distinctes. C'est sur ces espèces que je voudrais revenir pour en préciser les caractères, en rechercher l'origine botanique et en établir exactement la synonymie.

Ces deux sortes sont assez différentes dans leurs dimensions pour qu'on puisse leur appliquer les dénominations d'*ipécacuanha strié majeur* et d'*ipécacuanha strié mineur*. Nous les désignerons sous ces noms dans les lignes suivantes.

1re Sorte. *Ipécacuanha strié majeur*. — Cet ipécacuanha se présente en fragments assez longs, atteignant parfois 9 à 10 centimètres. Le diamètre varie entre 5 et 9 millimètres. Les fragments sont tantôt presque rectilignes, parfois sinueux, plus rarement tortueux. A des distances assez éloignées, ils sont marqués d'étranglements ou simplement de fentes circulaires. Toute leur surface est assez grossièrement striée dans le sens longitudinal. A leur partie supérieure, les racines portent souvent la base d'une ou de plusieurs tiges qui se distinguent par leur surface beaucoup plus lisse. La couleur de cet ipécacuahna est d'un gris fauve, tendant parfois vers le rouge brun.

Comme dans les autres espèces d'ipécacuanhas, la coupe de cette racine montre une portion corticale et un méditullium ligneux. La portion corticale est molle au point de se laisser pénétrer par l'ongle. Elle a un aspect corné et une couleur assez variable. Parfois blanchâtre, elle passe par les nuances du rose, du violacé et du violet noirâtre. Son épaisseur est relativement considérable, au moins des deux tiers du rayon, et elle le devient encore plus lorsqu'on met la racine dans l'eau, parce qu'elle se gonfle alors beaucoup. Le méditullium a une couleur blanc jaunâtre. L'odeur de la racine est peu marquée. La saveur est à peine nauséeuse : elle est tantôt fade, assez souvent douceâtre.

L'examen microscopique montre dans la portion corticale, au-dessous de cinq ou six couches de cellules tubulaires, à parois brunâtres, un parenchyme formé de grosses cellules polygonales, étendues dans le sens tangentiel. Ces cellules se rapetissent en approchant du méditullium ligneux; elles deviennent assez régulièrement hexagonales et forment des séries

rayonnantes presque rectilignes. Elles sont complétement dépourvues de grains d'amidon; un certain nombre d'entre elles contiennent des paquets de raphides; toutes sont remplies d'une matière amorphe, soluble dans l'eau et capable de réduire le réactif cupro-potassique. Quant au méditullium ligneux, il se compose de fibres à parois incrustées, disposées en séries rayonnantes, entre lesquelles s'interposent des vaisseaux à ouverture très-étroite, ne dépassant pas le diamètre des fibres ligneuses. Il n'y a là non plus aucune trace d'amidon.

Les caractères saillants qui ressortent de cet examen, et qui peuvent être regardés comme distinctifs par rapport à la seconde espèce d'ipécacuanha strié, sont : 1° l'absence complète d'amidon; 2° les dimensions relativement très-faibles du diamètre des vaisseaux du méditullium; 3° la présence d'un principe capable de réduire le réactif cupro-potassique. Cette matière existe en très-grande quantité dans la portion corticale : une simple digestion dans l'eau donne un liquide très-fortement réducteur, mais qui n'exerce cependant aucune action déviatrice sur la lumière polarisée. Cette substance mériterait une étude plus approfondie (1).

L'*Ipécacuanha strié majeur* vient de la Nouvelle-Grenade. Il ne contient que très-peu d'émétine; c'est ce qu'ont indiqué du moins les essais tentés chez M. Dorvault, et ce que confirme l'analyse faite par M. Attfield (2), qui lui attribue 2 et demi pour 100 de principe actif.

2e Sorte. *Ipécacuanha strié mineur.* — Cette sorte se distingue tout d'abord de la précédente par ses dimensions beaucoup moindres. Elle est en fragments très-courts, de 2 ou 3 centimètres au plus; les uns à peu près cylindriques, à peine étranglés dans leur largeur, n'ont guère que 2 ou 3 millimètres de diamètre; d'autres sont étroitement fusiformes; d'autres enfin sont comme formés de segments cylindracés ou pyriformes placés bout à bout : ceux-là sont en général plus épais et

---

(1) M. Attfield a signalé dans cette racine la présence de 5,39 p. 100 de sucre de raisin et de 34 p. 100 de sucre de canne ou de substances solubles dans l'eau et pouvant se convertir en sucre par l'ébullition avec un acide. (Attfield. *The essay of ipecacuanha.— Pharmac. Journal*, 1869, 2e série, vol. XI, p. 141.)

(2) *Loc. cit.*

atteignent 5 à 6 millimètres de diamètre. La couleur générale est d'un gris brun, plus foncé que dans la première sorte. Les stries longitunales sont fines et régulières sur la coupe transversale, la portion corticale est comme cornée : sa consistance est plus ferme que dans l'*Ipécacuanha strié majeur*. Le méditullium est jaunâtre, marqué d'un grand nombre de pores visibles à la loupe.

Le microscope montre dans la portion corticale : 1° une première zone formée de sept à neuf couches de cellules tubulaires très-étroites; 2° un parenchyme épais formé de cellules, à parois irrégulièrement sineuses, toutes remplies d'amidon et contenant çà et là des paquets de raphides; 3° une zone libérienne dans laquelle se trouvent rangées en séries radiales des cellules et des fibres étroites polygonales sur la coupe transversale.

Le méditullium ligneux se distingue immédiatement par la dimension des vaisseaux, qui donnent un aspect poreux à cette partie et qui tranchent nettement par leur capacité sur les cellules ligneuses qui les entourent.

Les caractères microscopiques saillants de cette espèce sont : 1° la présence de l'amidon; 2° le développement relatif de la zone libérienne; 3° la dimension des vaisseaux au milieu des couches ligneuses.

Cette sorte contient une plus forte proportion d'émétine que la précédente : 9 p. 100 d'après l'analyse de Pelletier (1), 6 et demi pour 100 d'émétine pure d'après M. Attfield (2).

On voit que les deux espèces précédentes sont parfois parfaitement tranchées par leurs caractères anatomiques. Tâchons de compléter leur histoire en profitant des données que nous venons d'indiquer.

Et tout d'abord, quelle est leur origine botanique? On sait que les auteurs de matière médicale ont attribué l'ipécacuanha strié à une plante de la Nouvelle-Grenade envoyée par Mutis à Linné et décrite sous le nom de *Psycothria emetica*. Quelle est celle des deux sortes commerciales qui provient de cette espèce?

---

(1) Pelletier. *Journal de Pharmacie*, t. VI, p. 261.

(2) Attfield. *Loc. cit.*

rayonnantes presque rectilignes. Elles sont
pourvues de grains d'amidon; un certai
contiennent des paquets de raphides
d'une matière amorphe, soluble da
duire le réactif cupro-potassiq
ligneux, il se compose de fibres
en séries rayonnantes, entre les
à ouverture très-étroite, ne d
ligneuses. Il n'y a là non p

Les caractères saillants
peuvent être regardés c ou
espèce d'ipécacuanha de Saint-
don; 2° les dimens à une plante de
des vaisseaux du voisin que cette sorte
capable de rédu inclinerai d'autant plus vers
existe en très- échantillons montrent pour ainsi
simple digest entre l'*Ipécacuanha strié mineur* et l'*Ipé-*
ducteur, m entre les mains quelques fragments que
trice sur voulu m'envoyer avec la suscription : *Spurious*
étude p — *Richardsonia scabra.* Or les plus petits de ces
L'*I* rappellent l'*Ipécacuanha strié mineur*, tandis que les
Il ne grands se rapprochent beaucoup de l'*Ipécacuanha ondulé.*
du je n'insiste pas davantage sur un point qui ne peut encore
l' donner lieu qu'à de simples conjectures.

Quelle est maintenant la synonymie des deux sortes que nous avons distinguées. Cette synonymie est assez difficile à débrouiller à cause des confusions que les auteurs ont faites entre les deux espèces. Voici cependant ce que la considération des caractères précédemment indiqués nous permet d'établir assez nettement. (*La suite prochainement.*)

Action de l'éther sur les iodures; par M. J. E. de Vry,

En lisant dans le numéro d'août dernier de ce journal, p. 107, la communication de M. Ferrières à l'Académie des sciences sur ce sujet, je me suis souvenu que j'ai observé le même

...mbre d'années. Comme je faisais cette observation
...ue la découverte de l'ozone par M. Schönbein
...our, la possibilité que cette action imprévue
...ures pût être liée à la production de l'ozone
...it et me porta à faire l'expérience sui-
...erce fut agité fortement avec une so-
...te ferreux et un lait de chaux et
...tion de cet éther rectifié sur les
...t nulle, de sorte que j'en ai tiré
...nt pur est *sans action* sur les
... l'éther dans les pays tropi-
...es, j'avais l'habitude, pendant mon
...ire au fabricant de produits chimiques
...e l'Europe l'éther dont j'avais besoin dans
...oire, la rectification citée de l'éther destiné à mon
. L'éther ainsi rectifié reste parfaitement inactif sur les
...odures pourvu qu'il soit conservé dans des flacons bien remplis et parfaitement bouchés.

La Haye, 20 septembre 1872.

Sur la glycogénèse animale; par M. Claude Bernard (1). (Extrait).

La matière sucrée, considérée longtemps comme un produit exclusif au règne végétal, se rencontre aussi chez les animaux à l'état d'élément normal et constant. Le fait de l'existence de la matière sucrée dans l'organisme animal, l'origine de ce produit, sa formation, son évolution organique et sa jonction présentent un grand intérêt.

La matière sucrée se rencontre dans la nature sous un grand nombre de formes. On trouve dans les plantes un premier groupe de sucres surhydrogénés, la *mannite* et la *dulcite*, qui ont pour formule $C^{12}H^{14}O^{12}$; la *pinite* et la *quercite*, $C^{12}H^{12}O^{10}$; les *glycoses*, $C^{12}H^{12}O^{12}$, qui comprennent la *glycose ordinaire* ou

---

(1) *Revue des cours scientifiques, cours de physiologie générale.*

sucre de raisin; la *lévulose*, qui existe dans la plupart des fruits mûrs et acides; la *galactose*, l'*eucalyne*, qui est un produit de réaction; la *sorbine* et enfin l'*inosine*, qui se rencontre dans certains végétaux, comme les haricots verts, et chez les animaux, dans les muscles, les poumons, les reins, la rate, le foie, etc.

Les *saccharoses* ont pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ ou le multiple, $C^{24}H^{22}O^{22}$. Elles comprennent la *saccharose* ou sucre de canne; la *mélitose*, que l'on extrait de la manne d'Australie, exsudation de certains *eucalyptus;* la *tréhalose*, qui provient aussi d'une manne particulière; la *méléritose*; qui s'extrait du *pinus larix;* la *lactose* ou sucre de lait.

Mais de tous ces produits, les plus importants et les plus répandus sont la saccharose et la glycose. Au point de vue physiologique, il y a une distinction frappante entre ces deux sucres. Leur rôle est très-différent; le sucre de raisin existe dans le végétal comme un aliment de réparation, tandis que le sucre de canne est un dépôt qui ne peut pas entrer dans le mouvement nutritif sans devenir un produit d'excrétion. Il ne peut servir à la nutrition, au développement de la plante, qu'à la condition d'être changé préalablement en glycose.

La différence fondamentale des deux sucres, au point de vue de leurs aptitudes nutritives, se retrouve dans les animaux comme dans les végétaux. Ainsi, si l'on injecte une dissolution de sucre de canne dans les veines d'un animal, la substance sera éliminée et passera tout entière dans les urines sans avoir servi à la nutrition. En injectant dans la veine jugulaire d'un chien ou d'un lapin 5 centigrammes de sucre de canne, on en retrouve la présence dans les urines, tandis qu'on peut injecter jusqu'à 1 gramme de glycose sans constater sa présence. Si l'on fait l'injection avec un mélange des deux sucres, on ne retrouve dans l'urine que le sucre de canne. M. Cl. Bernard a injecté, dans une expérience, de la mélasse renfermant les deux espèces de sucre, l'organisme a opéré cette séparation, car il a détruit la [illegible] son passage dans le sang et le sucre de canne isolé [illegible] ans l'urine. Bien que ces deux substances ne [illegible] l'autre que par un équivalent d'eau, au point [illegible] gique, leur différence est radicale, puisque



l'une est une matière excrémentitielle et l'autre une matière nutritive.

Il importe de remarquer cependant que le sucre de canne introduit dans le tube digestif se transforme en glycose et intervient ainsi dans les échanges nutritifs. Il éprouve la même transformation dans les plantes. On sait qu'il peut se convertir facilement en glycose sous l'influence d'une foule d'agents chimiques. Les actions mécaniques, la pulvérisation, par exemple, produisent le même effet. Ainsi, le sucre pilé sucre moins que lorsqu'on l'emploie en morceaux. Cela tient à ce qu'une partie a passé, par le fait de l'écrasement, à l'état de glycose.

M. Cl. Bernard expose les divers procédés qui ont été employés pour séparer le sucre dans les tissus et les liquides des animaux. Le moyen le plus rigoureux consiste à se servir d'alcool ; on peut aussi faire bouillir dans l'eau le tissu ou le liquide, coaguler ainsi les matières albuminoïdes et filtrer ensuite. On peut également chauffer les liquides animaux, tels que le sang et l'urine, en y ajoutant du charbon animal ; les matières colorantes, les sels et l'acide urique sont retenus par le charbon, et les matières albuminoïdes sont précipitées. On filtre, on lave et l'on recueille la liqueur sucrée. Le charbon animal est, suivant l'auteur, un excellent moyen pour découvrir les moindres traces de sucre dans les urines et les liquides intestinaux. Il a remarqué cependant qu'il laisse passer la gélatine. Le sulfate de soude en excès à une températnre élevée, produit une coagulation complète de toutes les matières et laisse le sucre dans la liqueur limpide qui passe à travers le filtre et dont la présence peut être facilement reconnue. On sait aussi que depuis longtemps on emploie l'acétate de plomb pour précipiter les matières albuminoïdes, qu'on se débarrasse ensuite de l'excès de sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, et enfin qu'on filtre la liqueur sucrée.

Pour reconnaître le sucre dans les liqueurs filtrées on a recours à la fermentation, à la potasse, aux sels de bismuth (réactif de Bottcher) et aux sels de cuivre (réactif de Trommer). Ces procédés sont très-connus, et nous ne croyons pas utile de les décrire ici. Nous dirons seulement que la fermentation est le moyen le plus sûr. La liqueur cupro-potassique, qui constitue un pr

cédé précieux et très-commode, présente cependant quelques causes d'erreurs. En effet, d'autres substances peuvent donner lieu au précipité d'oxyde rouge de cuivre, telles sont les aldéydes, l'acide urique, la leucine, le mucus, la cellulose, le tannin, le chloroforme et le chloral. D'un autre côté, la réaction peut être empêchée et dissimulée par l'ammoniaque, les sels ammoniacaux, les matières albuminoïdes. Il convient donc d'employer simultanément la liqueur cupro-potassique et la fermentation pour éviter les causes d'erreur. Ces moyens permettent de doser la glycose, puisque 1 centimètre cube d'acide carbonique correspond à 3 milligr. 88 de glycose et qu'un volume déterminé de liqueur cupro-potassique correspond à une quantité déterminée de glycose.

Grâce aux progrès de la chimie, M. Cl. Bernard et d'autres observateurs ont pu constater :

1° Que la glycose existe normalement dans le sang ;

2° Que la présence de cette substance est indépendante de l'alimentation animale ou végétale.

Si, après avoir nourri un chien pendant une dizaine de jours avec de la viande, on le sacrifie par hémorrhagie et si l'on examine le sang par les moyens que nous venons d'indiquer, on reconnaît aisément la présence de la glycose dans les liqueurs filtrées. Il y a donc du sucre dans la masse du sang en circulation ; cependant chez les animaux malades le sang en est dépourvu, même quand ils mangent encore. Dans cette expérience le sucre ne venait pas du dehors, puisque les aliments n'en contenaient pas. Lorsque le liquide sanguin a atteint un degré de saturation déterminé, il élimine par les reins le surplus, comme d'ailleurs pour tous les principes alimentaires. Donc lorsqu'on donne beaucoup de sucre à un animal, il n'en accumule pas davantage dans son sang pour cela ; quand on ne lui en donne pas, il en fabrique de manière que son sang se trouve encore également sucré. Ce qui démontre que la présence du sucre dans le sang, en proportion à peu près fixe, est [illegible] hysiolgique constant et indépendant de l'alimentation.

[illegible] se existant toujours dans le plasma sanguin, on [illegible] ttendre à la trouver dans tous les organes, mais [illegible] nalyse a été impuissante à la déceler dans les tissus

privés de sang. Il n'y a qu'un seul organe qui fasse exception, c'est le foie. Cet organe contient même des quantités considérables de sucre. On sait d'ailleurs que pour M. Cl. Bernard, le foie est le foyer de la fabrication du sucre. Suivant ce physiologiste, il n'est pas fourni par le règne végétal, puisqu'on trouve du sucre dans le foie des chiens, nourris avec de la viande depuis plus d'une année. Il a prouvé d'ailleurs, ainsi que d'autres observateurs, que le sang qui arrive dans le foie ne contient pas de sucre, tandis que celui qui en sort en est chargé.

Ce n'est point dans le sang que, par une espèce de dédoublement direct des matières albuminoïdes, la matière sucrée se produit, ainsi que le voulaient les théories émises par Lehmann, Frerichs, Schmidt et autres. C'est par un mécanisme tout autre et par un mécanisme chimique indépendant de la vie, puisqu'il se passe également en dehors de l'être vivant. Il existe dans l'économie et notamment dans le foie, une matière analogue à l'amidon, désignée sous le nom de matière glycogène, qui se transforme en glycose sous l'influence d'un ferment également semblable à la diastase.

Au point de vue de la constitution chimique, poursuit M. Cl. Bernard, il n'y a aucune différence à établir entre l'amidon des végétaux et la matière glycogène; leur identité est démontrée par l'analyse. La matière glycogène, comme l'amidon, se transforme en sucre sous l'influence de certains agents et peut, alors seulement, prendre part aux échanges nutritifs.

La matière glycogène, soit à l'état de granulations, soit à l'état de solution dans l'eau, possède la propriété de se colorer par l'iode, de se décolorer par la chaleur et de reprendre sa coloration primitive par le refroidissement exactement comme l'amidon. Seulement, l'iodure de glycogène n'est jamais aussi bleu que l'iodure d'amidon; sa couleur varie ordinairement du rouge vineux au rose. Ce phénomène s'observe aussi avec l'amidon. Payen a montré, en effet, qu'en opérant avec précaution sur la fécule végétale, on pouvait obtenir avec l'iode toutes les nuances, depuis le bleu noir jusqu'au rose clair.

Quant au caractère tiré de la polarisation, c'est une circon-

stance purement physique qui n'intéresse qu'au point de vue de la constitution physique des corps et ne préjuge rien sur leur nature chimique. Il est d'ailleurs beaucoup d'autres corps que l'amidon qui donnent une croix noire avec la lumière polarisée.

Pour reconnaître la matière glycogène, M. Cl. Bernard conseille avec raison d'avoir toujours recours aux caractères chimiques et à la transformation de la substance en dextrine et en sucre. Il ne suffit donc pas, comme l'a fait M. Dareste pour les œufs de poule, de constater au microscope une croix noire à la lumière polarisée pour affirmer qu'ils renferment de l'amidon. Suivant M. Cl. Bernard, les œufs de poule non couvés ne contiennent pas d'amidon; on trouve seulement du glucose dans le blanc d'œuf et non pas dans le jaune. On ne rencontre dans l'œuf de la matière glycogène que lorsqu'il est couvé. Les corps amylacés que M. Dareste dit avoir trouvés dans l'œuf ne paraissent pas avoir les caractères micro-chimiques de l'amidon. Ces corps disparaissent par l'addition de l'eau, de l'alcool ou de l'éther, caractères qui n'appartiennent pas aux grains d'amidon. Suivant M. Balbiani, les granulations de glycogène ne présentent pas les caractères de polarisation de l'amidon végétal chez les animaux à sang chaud; il en serait autrement chez les insectes, mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour élucider des questions aussi délicates. P.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches comparatives sur l'absorption des gaz par le sang. Dosage de l'hémoglobine; par M. N. Gréhant

Un si grand nombre de travaux ont été publiés sur l'extraction des gaz du sang et sur l'absorption des gaz par le sang que je ne puis ici en faire même l'énumération. C'est en m'appuyant sur les travaux devenus classiques de M. Ludwig et de ses élèves, de M. Claude Bernard, de M. É. Fernet, que je me

suis livré à de nouvelles recherches dont j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie les premiers résultats. L'appareil que j'emploie pour l'extraction des gaz du sang est formé d'un ballon de 500 centimètres cubes environ, auquel on a soudé un col long de 1 mètre, se terminant par une extrémité olivaire que l'on réunit par un tube de caoutchouc à parois épaisses avec le tuyau d'aspiration d'une pompe à mercure d'Alvergniat. Le long col est entouré par un manchon de laiton, traversé par un courant d'eau froide, qui est très-utile pour briser la mousse du sang. On fait le vide absolu dans le ballon, d'abord rempli d'eau par le procédé que j'ai indiqué dans une note récente sur le dosage de l'urée. Cet appareil, qui présente des fermetures hydrauliques, rendant impossible la rentrée de l'air, offre, en outre, une grande mobilité, ce qui est avantageux quand on l'emploie, comme je le fais, à deux fins, pour extraire les gaz du sang et pour absorber des gaz par le sang.

La première question que je me suis posée est celle-ci: le sang artériel, pris dans l'artère carotide, contient-il autant d'oxygène qu'il en peut absorber; ou bien le sang, en traversant les poumons, absorbe-t-il tout le volume d'oxygène que le même sang, agité longtemps dans un flacon plein d'oxygène, pourrait prendre?

Chez un chien, on découvre l'artère carotide et l'on aspire avec une seringue 60 centimètres cubes de sang en 14 secondes; il faut ensuite 24 secondes pour porter le sang à la pompe à mercure et pour l'injecter, par le robinet de la pompe, dans l'appareil à extraction des gaz absolument vide d'air. On extrait les gaz, et les volumes gazeux sont soumis à l'analyse et ramenés secs à zéro et à la pression de 760 millimètres. On fait ensuite respirer à l'animal, pendant 3 minutes, à l'aide d'une muselière, 12 litres d'oxygène presque pur; puis on retire de la carotide, avec la seringue et dans le même temps, 60 centimètres cubes de sang, qui est d'un rouge plus vif que celui de la première prise; les gaz du sang sont extraits. Enfin, on fait une troisième prise de sang, qui est agité dans un flacon plein d'oxygène pendant plusieurs minutes : le sang se défibrine en même temps qu'il absorbe de l'oxygène, il se remplit aussi de

petites bulles de gaz. Le liquide est passé à travers un linge qui retient la fibrine, et s'écoule dans un flacon que l'on ferme et que l'on fait tourner rapidement avec une corde, pour rassembler les bulles de gaz qui forment la mousse. Ce sang suroxygéné est introduit dans l'appareil vide et l'on en extrait les gaz. Voici les résultats obtenus :

100 centimètres cubes de sang normal de la carotide contenaient.	16,3	d'oxygène.
100 centimètres cubes de sang de la carotide, après inhalation d'oxygène.	23,2	—
100 centimètres cubes de sang suroxygéné.	26,8	—

D'autres expériences semblables ont donné des résultats analogues. Ainsi le sang de l'artère carotide ou le sang qui vient des poumons ne contient pas toute la quantité d'oxygène qu'il pourrait absorber, le rapport 16/26 dépend évidemment de la rapidité du cours du sang à travers les poumons, de l'activité des mouvements respiratoires qui renouvellent plus ou moins bien l'air contenu dans les poumons ; il doit dépendre aussi de l'état de santé ou de maladie de ces organes, et les différences individuelles doivent être très-grandes ; il faut donc bien se garder, dans les recherches sur l'extraction des gaz du sang, de faire la moyenne des résultats obtenus chez différents animaux, résultats qui ne sont pas du tout comparables. Le nombre qui représente le rapport du volume d'oxygène contenu dans 100 centimètres cubes de sang artériel, au volume maximum que ce sang peut absorber, nous donne une idée assez exacte de l'*effet utile* de la respiration pulmonaire.

De cette recherche découlent plusieurs conséquences, parmi lesquelles j'insisterai seulement sur celle-ci : il doit être très-utile, chez l'homme atteint d'une affection thoracique aiguë ou chronique, de faire exécuter des inhalations d'oxygène pur ou additionné d'air ; mais, comme il pourrait y avoir un inconvénient à envoyer aux éléments anatomiques un sang trop riche en oxygène (les expériences si intéressantes qui sont dues à M. Bert conduisent naturellement à faire cette réserve), il faut agir prudemment et faire exécuter des inhalations intermittentes de gaz oxygène pur, de manière à ne pas trop élever le volume d'oxygène contenu dans le sang artériel. Dans l'empoi-

sonnement partiel du sang par l'oxyde de carbone, gaz dont les propriétés toxiques sur l'hémoglobine ont été si bien mises en lumière par M. Cl. Bernard, l'inhalation de gaz oxygène est tout à fait rationnelle ; il faut donner aux globules qui sont restés intacts la possibilité de prendre la plus grande quantité possible d'oxygène ; aussi l'emploi de l'oxygène dans le cas d'empoisonnement par la vapeur de charbon a produit, paraît-il, d'excellents résultats.

Mesure du plus grand volume d'oxygène absorbable par le sang. — J'ai fait, chez un certain nombre d'animaux de la même espèce (chiens), cette mesure, qui a fourni des résultats bien différents : chaque fois, 100 centimètres cubes de sang ont été agités avec de l'oxygène pur, puis les gaz ont été extraits. Voici les résultats obtenus chez six animaux différents, quant à l'oxygène absorbé, le gaz étant supposé sec, à zéro et à la pression de 760 millimètres :

18^{cc},8 ; 21^{cc},9 ; 25^{cc},8 ; 26^{cc},2 ; 26^{cc},3 ; 31^{cc},3.

Ces différences si grandes, qui existent chez des animaux qui paraissaient en bonne santé, doivent exister aussi chez l'homme. De là l'utilité de faire chez l'homme une série de recherches comparatives ; le sang peut être pris dans les vaisseaux 24 ou 48 heures après la mort, et les globules rouges ont généralement conservé leur pouvoir absorbant pour l'oxygène.

Dosage de l'hémoglobine. — Le plus grand volume d'oxygène ainsi mesuré permet de doser l'hémoglobine, car on peut affirmer que le poids d'hémoglobine, de cette substance si importante au point de vue physiologique, est à peu près proportionnel au plus grand volume d'oxygène qui est absorbé par le sang.

Ce dosage peut être contrôlé et effectué dans des conditions plus exactes encore à l'aide du gaz oxyde de carbone, par le procédé suivant. Après que les gaz contenus dans le sang ont été extraits complétement, je fais passer dans l'appareil absolument vide un volume connu, par exemple 100 centimètres cubes de gaz oxyde de carbone pur (complétement absorbable par le protochlorure de cuivre) ; pour cela, je fixe avec un caoutchouc, au-dessus du robinet de la pompe, un tube de

verre épais et capillaire, long de 60 centimètres environ; sur ce tube, peut glisser une petite cuve à mercure mobile, qui n'est fixée sur le tube que par un bout de caoutchouc. On remplit d'abord complétement de mercure ce tube et la cuve mobile, qui est portée à la partie supérieure; on introduit dans le mercure la cloche graduée contenant l'oxyde de carbone, puis on abaisse la cuve mobile, et le tube pénètre dans la cloche et dans le gaz; dès que le robinet de la pompe est tourné convenablement, l'oxyde de carbone se précipite dans l'appareil, avec une certaine quantité de mercure, ce qui est sans inconvénient. On abaisse et on élève le ballon, et, par une agitation du sang avec le gaz, agitation qui doit durer 5 minutes environ, on obtient une couleur rouge cerise; l'extraction et l'analyse des gaz laissés libres dans l'appareil font connaître, par une simple différence, quel est le volume d'oxyde de carbone qui est retenu par le sang. Le sang absorbe un volume d'oxyde de carbone qui reste combiné avec l'hémoglobine, à la température de 40 degrés; l'expérience m'a montré que cette absorption est aussi complète à la pression de 5 centimètres de mercure que sous la pression ordinaire. Si, après avoir opéré ainsi, on introduit de nouveau dans l'appareil 100 centimètres cubes d'oxyde de carbone pur, l'extraction des gaz les fait retrouver complétement: le sang saturé par la première opération n'a rien absorbé. En appliquant ce procédé, j'ai trouvé que le volume d'oxyde de carbone combiné avec l'hémoglobine, et qui me sert à la doser d'une manière tout à fait rigoureuse, est inférieur au volume total d'oxygène absorbé par le sang, car celui-ci renferme, en outre du volume d'oxygène combiné avec l'hémoglobine, la petite quantité d'oxygène contenue en solution dans le sérum et celle qui est combinée avec les sels que renferme ce liquide (M. É. Fernet), puis une quantité, très-petite en volume, de bulles microscopiques d'oxygène restées incluses dans le sang.

Pour donner une idée des avantages que présente le procédé de recherche et de dosage de l'hémoglobine que je propose, je ferai connaître les premiers résultats de la comparaison que je fis entre le sang des veines sus-hépatiques et le sang du cœur droit ou de l'artère carotide..

Chez un animal à jeun, 100 centimètres cubes de sang de la carotide ont absorbé 31^{cc},8 d'oxygène, puis 27^{cc},2 d'oxyde de carbone.

100 centimètres cubes de sang des veines sus-hépatiques ont absorbé 30 centimètres cubes d'oxygène, puis 26^{cc},1 d'oxyde de carbone.

Chez un chien en digestion, 100 centimètres cubes de sang du cœur droit ont absorbé 20^{cc},17 d'oxygène, puis 17^{cc},53 d'oxyde de carbone; 100 centimètres cubes de sang des veines sus-hépatiques ont absorbé 17^{cc},17 d'oxygène, puis 14^{cc},45 d'oxyde de carbone.

Je compte soumettre au contrôle de nouvelles expériences les résultats précédents, qui paraissent démontrer qu'il y a dans le foie une destruction d'hémoglobine.

Mémoire sur l'action comparée de l'ozone sur le sulfate d'indigo et l'acide arsénieux; par MM. Arn. Thenard et P. Thenard.

A l'instar de l'hypermanganate de potasse et de bien d'autres corps, l'ozone décolore l'indigo et oxyde l'acide arsénieux; mais tandis que pour l'acide arsénieux la même quantité d'oxygène, de quelque source qu'elle provienne, est nécessaire, la proportion à l'égard de l'indigo restant encore la même pour l'hypermanganate de potasse et les autres oxydants, se réduit à un tiers pour l'ozone.

En sorte que l'ozone décolore trois fois plus d'indigo que la loi des équivalents ne le donnait à prévoir.

Comme nous l'avons déjà fait pressentir, cette réaction s'exécute en deux temps bien marqués : tandis, en effet, qu'elle est presque instantanée au premier, et que les deux tiers de l'indigo disparaissent ainsi, elle est très-lente au second et met plusieurs heures à s'achever.

Tel est le fait qui domine notre premier travail; nous allons maintenant le préciser en donnant les détails de nos expériences.

§ I. *Des liqueurs indigotiques employées.* — N° 1. 40 grammes

de bon indigo ont été mis à digérer à froid pendant six jours dans 240 grammes d'acide de Nordhausen, puis traités par l'eau, filtrés et étendus à trois litres : richesse 1/75. Indépendamment des impuretés naturelles à l'indigo, cette liqueur contenait des traces d'acide sulfureux sensibles à l'odorat avant l'addition de l'eau.

N° 2. C'est la liqueur n° 1 étendue de 2 fois son volume d'eau : richesse 1/225.

N° 3. C'est la liqueur n° 2 portée par addition d'eau à 25 fois son volume : richesse 1/5625.

§ II. *Du titrage de l'indigo.* — C'est la liqueur n° 3 qui a servi au titrage; il a été exécuté sur 50 centimètres cubes auxquels on a ajouté 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au vingtième.

La liqueur manganique qui a servi à l'opérer était celle qui nous sert au titrage de l'ozone par l'acide arsénieux, seulement elle avait été étendue à 5 volumes, c'est-à-dire qu'elle titrait $0^{mm},1906$ d'oxygène disponible par centimètre cube.

La moyenne d'un grand nombre d'opérations a exigé $3^{cc},1$, le minimum dépassant 3 centimètres cubes et le maximum se tenant au-dessous de $3^{cc},2$.

Pour montrer la sensibilité de ce réactif, nous devons ajouter que moins de 1/2 centimètre cube de la liqueur indigotique ramenait nettement au vert la teinte jaune clair obtenue par l'hypermanganate, et qu'une goutte de celui-ci suffisait pour revenir au point premier.

De ces essais il faut conclure que : la liqueur n° 3 exigeait pour 100 centimètres cubes $6^{cc},2$ d'hypermanganate; la liqueur n° 2, 155 centimètres cubes; la liqueur n° 1, 465 centimètres cubes, c'est-à-dire = 11,82, — 29,54 et 88,63 milligrammes d'oxygène, tandis que la liqueur arsénieuse en exigeait 95,30.

Quand on a substitué à l'hypermanganate de l'hypochlorite de chaux, les choses sont restées les mêmes à moins de 2 pour 100 près.

§ III. Après ces constatations préliminaires, on est passé à l'action qu'exerce la même quantité d'ozone sur l'indigo, d'une part, et l'acide arsénieux, de l'autre.

Deux séries d'expériences ont été poursuivies dans ce but ·

1° Avec de l'oxygène ozoné riche à 15 milligrammes environ par litre;

2° Avec de l'oxygène ozoné riche à 38 milligrammes environ.

Et, par des tâtonnements méthodiques, on a déterminé quelle part il fallait accorder à l'action immédiate et quelle part à l'action continuatrice.

Première série. Mode d'expérimentation : titre de l'oxygène ozoné, de $14^{mm},72$ à $15^{mm},60$.

Jauge des flacons, 354 à 360 centimètres cubes; durée de l'emplissage, 7 minutes, à 10 secondes près en plus ou en moins. Liqueur indigotique (n° 2) exigeant, par centimètre cube, $1^{cc},55$ de liqueur manganique au cinquième, répondant à $0^{mm},295$ d'oxygène disponible.

L'appareil de production étant en marche depuis une heure environ, et l'analyse accusant une stabilité suffisante dans le titre, on a recueilli dans une première séance de six heures et sans interruption, 43 flacons d'oxygène ozoné; le lendemain, dans une seconde séance, après s'être assuré que l'appareil donnait les mêmes résultats, on a recueilli 11 flacons encore; total, 54 flacons.

Mode de traitement des flacons. — Aussitôt rempli, chaque flacon de numéro impair a été analysé par l'acide arsénieux, et chaque flacon de numéro pair, après avoir reçu la dose d'indigo qui lui était destinée, a été fortement agitée 500 coups de suite.

Dans les deux cas, les liquides ont été introduits en tombant d'un seul jet, afin que l'ozone ainsi chassé ne puisse réagir sur eux ni être de ce fait une cause d'erreur dans les calculs.

La première dose d'indigo (n° 2) a été de 25 centimètres cubes, la dernière, de 50 centimètres cubes, chaque dose allant en croissant de 1 centimètre cube. Quant à la dose d'acide arsénieux, elle est invariablement restée à 10 centimètres cubes.

Constatations. — C'est à la cote 32 d'indigo que la décoloration immédiate, après agitation, s'est arrêtée, et à la cote indigo que, après douze heures d'attente *à la lumière diffuse*, elle ne s'est plus complétée; ce qui fixe à 31 centimètres cubes d'indigo le terme de la première action, et à 45 celui de la seconde.

Corrections. — La cote 31 indigo s'est trouvée encadree entre deux flacons jaugeant : l'un 355 centimètres cubes, l'autre 357; total, 712 centimètres cubes, dont il faut défalquer 20 centimètres cubes pour l'acide arsénieux, à raison de 10 centimètres cubes pour chacun d'eux; reste 692. Or chacun de ces flacons accusait $5^{mm},2$ d'oxygène ozoné. Total, $10^{m},4$.

Le flacon coté 31 indigo jaugeait 358 centimètres cubes, dont il faut défalquer les 31 centimètres cubes d'indigo; reste 327. Donc, combien d'ozone pour 327? La proportion 692 : 10,4 :: 327 : X répond 5 milligrammes. Par conséquent, il a fallu 5 milligrammes d'ozone pour décolorer immédiatement 31 centimètres cubes de la liqueur indigotique nº 2, ou 1 milligramme d'ozone pour $6^{cc},20$ d'indigo. Le flacon 45 indigo jaugeait 360 centimètres cubes; les deux flacons analysés, entre lesquels il était encadré, jaugeaient, l'un 348 centimètres cubes, l'autre 345, défalcation faite de la liqueur arsénieuse, et leur richesse respective en ozone était ensemble de $10^{mg},26$ d'ozone, ce qui, en appliquant le même calcul, porte à $4^{mg},67$ la quantité d'ozone ayant réagi sur les 45 centimètres cubes d'indigo, et à $9^{cc},63$ l'action de 1 milligramme d'ozone. En sorte que l'action totale étant de 963, l'action immédiate a été de 6,20, et l'action continuatrice de 963 — 620 = 343.

Deuxième série : mode d'expérimentation. — Titre de l'oxygène ozoné, de 38 à 39 millièmes. Les flacons étaient ceux qui avaient servi précédemment, mais la durée de l'emplissage a été portée de sept à dix-huit minutes, la dose d'acide arsénieux de 10 à 20 centimètres cubes, l'appareil électrique poussé au maximum, et le gaz recueilli dans de l'eau à la glace.

Cependant, au lieu de reprendre la longue série dont il vient d'être question, on s'est contenté d'osciller autour des points limites.

Voici le procès-verbal de l'expérience que nous croyons la meilleure, les autres ne s'en éloignant au plus que d'un soixante-huitième.

Les deux flacons entre lesquels le flacon à l'indigo s'est trouvé encadré jaugeaient ensemble, déduction faite de la liqueur arsénieuse, 662, titrant ensemble 25,44 d'ozone; le flacon à l'indigo jaugeait 350 centimètres cubes, et il y fut introduit

d'un seul jet 68 centimètres cubes, ce qui réduisit le volume d'oxygène à 282, contenant $10^{mg},83$ d'ozone.

La décoloration fut si rapide, que l'on crut la dose insuffisante; aussi ajouta-t-on 1 centimètre cube de liqueur indigotique, et l'on compléta le nombre de 500 coups réglés pour l'agitation. Mais ce fut inutile; il fallut près de dix minutes pour faire disparaître ce dernier centimètre cube; l'action continuatrice avait déjà commencé.

L'expérience fut reprise sur deux flacons encore, et, à un centimètre cube près, le résultat se maintint.

D'après ces données, l'ozone avait donc immédiatement oxydé par milligramme $6^{cc},28$ de liqueur indigotique n° 2, au lieu de 6,20, chiffre de la première expérience.

Recherche de la limite supérieure. — Comme précédemment, on calcula la dose probable d'indigo, et, prenant de petites séries de sept flacons seulement, on procéda comme pour la première série; c'est-à-dire que les flacons impairs furent analysés de suite, et les flacons pairs reçurent une dose d'indigo variant de 1 centimètre cube d'un flacon à l'autre.

On changea cependant en un point : les flacons, au lieu d'être abandonnés dans le laboratoire, furent conservés dans la glace et à l'obscurité.

Le coefficient 9,63, précédemment trouvé, dut alors être abaissé à 9,48, et ce qui confirme ce nombre, c'est que l'indigo resté en excès dans les flacons qui ne s'étaient pas complétement décolorés, ayant été dosé, on revint à ce même coefficient.

Ainsi 1 milligramme d'oxygène emprunté à l'hypermanganate décolore	$3^{cc},27$ indigo.
1 milligramme d'ozone emprunté à de l'oxygène ozoné titrant 15 milligrammes par litre décolores immédiatement	6,20
Et avec le temps	9,63
1 milligramme d'ozone emprunté à de l'oxygène ozoné titrant 38, en décolore immédiatement	6,28
Et avec le temps, dans la glace et à l'obscurité	9,48
Ce qui donne le rapport entre les trois actions : pour l'hypermanganate	1
Pour la décoloration immédiate par l'ozone, de	1,90 à 1,92
Pour la décoloration, avec action continuatrice, de	2,92 à 2,90

Par conséquent, en arrondissant les chiffres, les rapports seraient :

Pour l'hypermanganate.	1
Pour l'ozone (première limite).	2
Pour l'ozone augmenté de l'action continuatrice (deuxième limite).	3
Donc, pour l'action continuatrice..	1

§ IV. *Recherche et discussion des causes de l'action continuatrice.* — A sa rapidité on peut attribuer la première action de l'ozone sur l'indigo à l'ozone lui-même.

A sa lenteur il faut au contraire attribuer l'action continuatrice à un corps secondaire qui se forme pendant la première action et qui ne réagit ensuite qu'à la longue.

Mais quel est ce corps? Les analogies répondent immédiatement, ce doit être de l'eau oxygénée; et en effet, quand on traite par l'éther et l'acide chromique mesuré avec ménagement l'indigo qui vient d'être passé à l'ozone, l'éther prend la couleur bleue caractéristique engendrée par l'eau oxygénée, et cette couleur est d'autant moins intense qu'on se rapproche de la limite extrême, pour ne plus se produire une fois qu'on y est arrivé. De ce fait et d'autres exposés dans ce mémoire, les auteurs ont conclu que c'était bien à l'eau oxygénée qu'est due l'action continuatrice.

Nouvelles études propioniques; par MM. Is. Pierre et E. Puchot.

Nous avons montré, il y a plus de six ans déjà, que l'alcool propylique est un produit habituel de la fermentation alcoolique; nous avons constaté sa présence dans les produits de la distillation du cidre aussi bien que dans ceux des fermentations industrielles. Ce n'est pas par grammes, ni même par décagrammes, *c'est par décalitres* que nous avons séparé et purifié cet alcool propylique. Après avoir décrit, dans plusieurs mémoires successifs, les principaux éthers dérivant de cet alcool, soit par l'oxyde de propyle, soit par l'acide propionique, nous présentons aujourd'hui à l'Académie le résultat d'études plus circonstanciées sur ce dernier acide.

Nous n'avons pas l'intention d'entrer ici dans une discussion quelconque entre les composés *isopropyliques* ou *propyliques normaux*, pour justifier l'admission de notre acide propionique dans tel ou tel groupe, nous nous bornerons à dire ce que nous avons fait et ce que nous avons vu; chacun pourra conclure à son point de vue.

Nous avons préparé l'acide propionique de deux manières distinctes, quoique fondées sur le même principe, soit en le faisant passer d'abord par l'état de propionate propylique, soit en acidifiant complétement l'alcool, mais en ayant soin, dans l'un comme dans l'autre cas, de n'employer comme matière première que de l'alcool propylique *pur*.

1. Amené par une série de distillations méthodiques, à son maximum de concentration, l'acide propionique renferme les éléments de l'équivalent d'eau, dont il ne peut perdre aucune partie par la distillation; il peut être alors représenté par la formule $C^6H^5O^3,HO$.

2. A cet état de concentration, il bout régulièrement à 146°,6, sous la pression moyenne $0^m,76$.

3. Il a pour poids spécifique :

A zéro.	1,0143
A 49°,6.	0,9607
A 99°,8..	0,9062

4. Le propionate de baryte, qui a cristallisé vers 20 ou 25 degrés, contient 1 équivalent d'eau de cristallisation, c'est-à-dire qu'il peut être représenté par la formule $C^6H^5O^3$, BaO,HO.

5. Le propionate d'argent cristallisé est anhydre et représenté par la formule $C^6H^5O^3,AgO$.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxygène libre; par MM. SCHUTZENBERGER et GÉRARDIN.

Une des propriétés les plus intéressantes de l'hydrosulfite de soude, découvert et étudié par l'un de nous, est la rapidité avec aquelle il absorbe l'oxygène. Aussi peut-on l'employer avec avantage, comme l'a déjà fait remarquer M. Schützenberger, pour absorber l'oxygene d'un mélange gazeux. Il ne salit pas les

éprouvettes, comme le pyrogallate de potasse, et agit plus énergiquement. La solution absorbante s'obtient facilement en remplissant de bisulfite de soude à 20 degrés de l'aréomètre Baumé un flacon de 100 grammes environ, contenant des copeaux de zinc et en laissant réagir, à l'abri de l'air, pendant 20 à 25 minutes. Il est inutile de purifier l'hydrosulfite en le précipitant par l'alcool.

En raison de ses propriétés, l'hydrosulfite de soude peut servir à doser, avec beaucoup de rapidité et une exactitude suffisante, l'oxygène dissous dans l'eau, par la méthode des liqueurs titrées. Le nouveau procédé que nous proposons est fondé sur les réactions suivantes :

L'hydrosulfite de soude S^2O^2NaOHO, ou $\bar{S}Na\Theta H\Theta$ (nouvelle notation), ne diffère du bisulfite de soude que par 2 équivalents ou 1 atome d'oxygène. En présence de l'oxygène libre, il absorbe ce corps instantanément et se change en bisulfite $S^2O^2NaOHO + O^2 = S^2O^4NaOHO$, ou $\bar{S}Na\Theta H\Theta + \Theta = \bar{S}\Theta Na\Theta H\Theta$. D'un autre côté, il existe des matières colorantes, telles que le bleu d'aniline soluble de M. Coupier, qui sont instantanément décolorées par l'hydrosulfite de soude, et qui résistent à l'action du bisulfite.

Cela posé, si à un volume déterminé d'eau (1 litre par exemple), bien purgé d'air, et légèrement teinté au moyen du bleu Coupier, on ajoute, en évitant l'accès de l'air, de l'hydrosulfite de soude, on observe que quelques gouttes suffisent pour amener le décoloration. Si, au contraire, l'eau est aérée, la décoloration ne se produit que lorsqu'on a ajouté assez d'hydrosulfite pour absorber l'oxygène dissous.

Le volume du réactif nécessaire est proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans l'eau ; et il suffit, pour rendre le procédé sensible, d'employer un hydrosulfite assez étendu pour que 10 centimètres cubes, par exemple, correspondent à peu près à 1 centimètre cube d'oxygène. Si le réactif était susceptible de se conserver, il ne resterait plus qu'à déterminer, une fois pour toutes et directement, le volume d'oxygène que peut absorber un volume connu de la liqueur ; mais, en raison même de sa grande altérabilité à l'air, il est nécessaire de titrer la liqueur au mo[illegible] de s'en servir. On y arrive facilement de la manière sui-

vante. D'après les observations de MM. Schützenberger et de Lalande, l'hydrosulfite décolore une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, en ramenant l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux; le sulfite et le bisulfite sont sans action tant qu'il reste un excès d'ammoniaque.

« On prépare donc une solution de sulfate de cuivre fortement ammoniacale, contenant une quantité de cuivre telle que 10 centimètres de cette liqueur correspondent, au point de vue de l'action sur l'hydrosulfite, à 1 centimètre cube d'oygène. Le calcul par équivalents fournit le nombre que l'expérience directe a vérifié.

Voici comment on opère. Une demi-heure avant le dosage, on remplit aux trois quarts, avec de l'eau ordinaire, un flacon de 60 à 100 grammes contenant une spirale formée avec une feuille de zinc et quelques morceaux de grenaille de zinc; on ajoute 10 centimètres d'une solution de bisulfite à 20 degrés Baumé, on achève de remplir avec de l'eau, et l'on bouche avec un bouchon en caoutchouc, en agitant plusieurs fois. Au bout de 20 à 25 minutes, le réactif est prêt.

D'une part, on verse dans une petite éprouvette à pied 20 centimètres cubes de solution de cuivre, que l'on recouvre d'une couche d'huile; d'autre part, dans un bocal à large ouverture, on introduit 1 litre de l'eau à essayer, et l'on couvre également d'une couehe d'huile, après avoir teinté en bleu très-clair, au moyen de quelques gouttes de solution Coupier. On puise l'hydrosulfite dans une pipette de 50 à 60 centimètres cubes divisée en dixièmes. On laisse couler peu à peu le réactif dans le sulfate de cuivre ammoniacal, en agitant légèrement avec une baguette, jusqu'à décoloration, puis, avec la même pipette, on laisse couler l'hydrosulfite dans l'eau à essayer, jusqu'à décoloration. On a soin de maintenir le bout inférieur de la pipette au-dessous de la couche d'huile pendant ces deux opérations.

Supposons que l'on ait employé pour décolorer les 20 centimètres cubes de sulfate de cuivre ammoniacal 17^{cc},5 d'hydrosulfite; nous savons que ces 20^{cc}, 5 correspondent à 2 centimètres cubes d'oxygène. Si, d'autre part, le litre d'eau a exigé 36^{cc}, 4, on posera la proportion

$$17,5 : 2 :: 36,4 : x = \frac{36,4 \times 2}{17,5} = 4^{cc},16.$$

d'oxygène dissous dans 1 litre d'eau. Il reste une petite correction, relative à l'hydrosulfite nécessaire pour décolorer le bleu employé, mais cette dose peut se déterminer très-approximativement une fois pour toutes.

Ces expériences, une fois qu'on en a l'habitude, se font bien rapidement et avec une exactitude suffisante ; elles n'exigent qu'un outillage très-portatif, et peuvent s'exécuter sur place, à la campagne, dans un bateau, partout enfin où l'on a intérêt à rechercher la richesse de l'eau en oxygène dissous.

M. Gérardin a déjà commencé, par ce procédé, une série de recherches destinées à compléter le grand travail qu'il a entrepris sur l'insalubrité et l'assainissement des eaux en général. »

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un anesthésique nouveau dérivé du chlorure de carbone; par MM. Hardy et Dumontpalier.

Le chlorure de carbone s'unit en proportions définies avec l'alcool. Il fournit un liquide qui bout à une température fixe et jouit de propriétés anesthésiques très-prononcées. Pour le préparer, on met 30,8 de chlorure de carbone avec 4,6 d'alcool, on soumet à la distillation, et l'on recueille la partie qui passe à 66 degrés.

Le liquide obtenu est incolore, transparent, mobile, d'une odeur agréable, d'une densité de 1,44 à 13 degrés et sous la pression de 0,755; il bout régulièrement à 66 degrés, température d'ébullition inférieure à celle des deux corps qui ont servi à le former (le chlorure de carbone bout à 77 degrés, l'alcool à 78°,5). Il brûle difficilement avec une flamme bordée de vert; il ne s'altère pas à l'air et se votalise lentement.

L'eau le décompose en alcool qui se dissout, et en chlorure de carbone qui se dépose. Les acides sulfurique et chlorhy-

drique le décomposent également avec dépôt de chlorure de carbone. L'acide azotique, sous l'influence d'une légère chaleur, l'attaque vivement avec dégagement de vapeur nitreuse et séparation de chlorure de carbone; en concentrant le liquide qui surnage, on obtient un dépôt d'acide oxalique.

L'analyse de ce liquide conduit à la formule $2(CCl^4)$, C^2H^6O. La densité de vapeur, dans une expérience, a été de 4,2; dans une autre, 4,1. Ces chiffres ne correspondent pas à la densité théorique exigée pour la formule précédente. On peut donc se demander s'il y a là une combinaison, dans le sens propre de ce mot, ou une simple union de deux substances restées distinctes, quoique présentant un point d'ébullition fixe et toutes les apparences physiques d'un corps nettement défini. On a déjà signalé quelques faits analogues; leur interprétation est encore à trouver.

Cette substance agit comme anesthésique; son odeur éthérée, son point d'ébullition peu élevé la rendent d'un emploi facile. Les expériences ont été faites sur un chien de moyenne taille à l'aide d'une éponge placée dans un cornet ouvert de manière à permettre l'entrée d'une certaine quantité d'air; la gueule du chien était maintenue fermée par des liens, et les narines pénétraient dans le cornet. 15 grammes de liquide employés en trois fois ont suffi pour produire l'insensibilité à la piqûre et au pincement.

Toutefois des expériences comparatives faites sur le même chien, à plusieurs jours d'intervalle, avec le chlorure de carbone et le chloroforme, aux mêmes doses de 15 grammes, ont porté les auteurs à conclure que le chlorure de carbone et surtout le chloroforme agissent avec plus d'intensité que la substance nouvelle, qui paraît du reste déterminer de moins grandes secousses, surtout au début de l'expérience.

Dans tous les cas, ce nouvel anesthésique ne pourrait être expérimenté sur l'homme qu'avec la plus grande prudence.

(*Bull. thérap.*)

Sur la dessiccation de l'albumine de l'œuf; par M. Stan. Martin.

Pendant l'hiver, beaucoup de pharmaciens emploient l'al-

bumine de l'œuf desséchée pour clarifier les sirops; les confiseurs en font un continuel usage dans la fabrication de la pâte de guimauve; l'industrie en emploie aussi de grandes quantités.

La dessiccation de l'albumine sur des assiettes est très-longue, comme on le sait; elle s'opère dans des étuves disposées à cet effet, et comme il n'y en a pas chez les fermiers de nos campagnes, le commerce est forcé de faire venir cette substance d'Allemagne.

M. Stan. Martin propose, pour dessécher l'albumine, le procédé suivant qui évite d'avoir une étuve : on place sur deux chaises, ou l'on suspend au moyen d'une corde, dans une chambre très-aérée et à l'abri de la poussière, le carré en bois qui sert dans les laboratoires à filtrer les sirops; on y fixe un morceau de toile ou de calicot. Au moyen d'un pinceau, on étend dessus une couche d'albumine d'œuf; lorsqu'elle est desséchée, on en met une seconde, une troisième, enfin une quantité suffisante pour obtenir des écailles de quelques millimètres d'épaisseur. L'albumine, à mesure qu'elle se dessèche, se détache seule du tissu, et, si l'on veut activer la dessiccation, on l'expose au soleil en la couvrant d'une étoffe noire non glacée.

Potion albumineuse de Ricord.

Eau distillée de laitue.	60 grammes.
Blanc d'œuf.	N° 1 ou 2.
Sirop thébaïque.	30 grammes.

Mêlez. A donner dans la journée contre la diarrhée ou la dysenterie aiguë.

Préparation de la digitaline cristallisée; par M. Nativelle.

(Extrait de son mémoire couronné par l'Académie de médecine.)

Mille parties de poudre grossière de feuilles de digitale des bois, récoltées avant la floraison et séchées avec soin, sont humectées avec 1,000 parties d'eau tenant en dissolution 250 par-

ties d'acétate plombique cristallisé; douze heures après, on ajoute 80 parties de bicarbonate sodique, en poudre fine, afin de saturer l'acide acétique rendu libre et de décolorer la liqueur; on prolonge le contact douze autres heures, en ayant soin de mêler de nouveau de temps en temps.

On met ce mélange dans un cylindre à déplacement en le tassant suffisamment, et on l'épuise jusqu'à cessation d'amertume avec de l'alcool à 60 degrés centésimaux.

On obtient environ 5,000 parties de liqueur qui renferment toute la digitaline; on les distille pour en retirer l'alcool. La liqueur restante est évaporée au bain-marie (1) jusqu'à réduction de 1,000 parties; refroidie, on l'introduit dans un flacon, et on l'étend de trois fois son poids d'eau; il s'en sépare une matiere jaunâtre, poisseuse, tres-amère, composée de toute la digitaline cristallisée, de la digitaline amorphe et de la digitine; cette dernière apparaît au milieu de la masse en petits cristaux brillants. Vingt-quatre heures après, on décante la liqueur surnageante, devenue claire, et qui ne contient plus que de la digitaléne; on met le dépôt sur un filtre, on entraîne par un peu d'eau la liqueur qui l'imprègne, et on l'étend sur des doubles de papier poreux; bien essorée, on obtient en moyenne 50 parties de cette matière. On la dissout dans 1,000 parties d'alcool à 60 degrés centésimaux bouillant; on laisse refroidir; une partie de la digitine cristallise aux parois du ballon. On verse dans cette liqueur un soluté, fait avec 5 parties d'acétate plombique cristallisé et 10 parties d'eau chaude, qu'on étend de son volume d'alcool. On sépare par le filtre le précipité (2), on ajoute à la liqueur limpide et bien décolorée un autre soluté fait avec 3 parties de phosphate sodique et 9 parties d'eau chaude; on filtre de nouveau, on distille pour en retirer l'alcool, on évapore au bain-marie le résidu de la distillation, jusqu'à réduction de 100 parties; on laisse refroidir : la matière jaune, pois-

(1) Le bain-marie doit avoir, à sa partie supérieure, un diaphragme en toile métallique ou autre, afin d'empêcher la mousse qui se produit sur la fin de l'opération d'être entraînée dans le serpentin.

(2) Ce précipité peut être repris pour en retirer la *digitine* qu'il contient en assez forte proportion.

Recherches expérimentales sur l'antagonisme existant entre l'atropine et la fève de Calabar; par M. Fraser.

Le beau travail de M. Fraser comprend trois cent trente et une expériences, et se compose de quatre séries de recherches :

1° Détermination des quantités d'ésérine et de l'atropine les plus faibles capables de tuer certainement un animal d'un poids donné.

2° Démonstration de l'antagonisme de l'ésérine et de l'atropine au point de vue de l'action toxique.

3° Fixation des doses limites entre lesquelles l'antagonisme peut se produire.

4° Examen de l'influence que peuvent avoir les variations dans le moment où l'antidote est administré.

4° Toutes ces recherches ont été faites sur des lapins, à l'exception de quelques-unes qui ont porté sur des chiens. On choisissait des animaux aussi semblables que possible et dans les mêmes conditions de santé. Les substances employées étaient le sulfate d'atropine, l'extrait de fève de Calabar obtenu par l'alcool à 84 degrés, et le sulfate d'ésérine. On les introduisait dans l'économie à l'aide d'injections hypodermiques.

Il était nécessaire de rechercher préalablement à quelles doses les substances employées étaient toxiques. Faute de s'être assurés que les quantités d'ésérine administrées concurremment avec l'atropine étaient suffisantes pour causer la mort, les premiers expérimentateurs n'avaient pu formuler des conclusions vraiment rigoureuses. Après avoir consacré quarante expériences à élucider ce dernier point, l'auteur est arrivé à ce résultat, que pour des lapins de 3 livres 1/2, la dose minimum capable de tuer avec certitude est de 22 grains 1/2 pour l'atropine, et de 1 grain 1/2 pour l'extrait de fève de Calabar. Le sulfate d'ésérine est sensiblement dix fois aussi actif que l'extrait. Les chiens sont plus sensibles que les lapins à l'action de l'atropine. Dans un cas, 15 grains de cette substance ont suffi pour empoisonner un chien de 10 livres.

Connaissant avec exactitude la quantité minimum d'ésérine capable de tuer certainement un animal d'un poids donné, M. Fraser reconnut qu'il pouvait dépasser considérablement cette dose, la doubler et même la tripler sans empoisonner l'animal, à la condition de lui faire prendre une certaine quantité de sulfate d'atropine. Un grand nombre d'expériences concordantes mettent ce résultat au-dessus de toute contestation. Néanmoins, pour donner à ces conclusions encore plus de force, l'auteur a suivi un mode d'expérimentation absolument inattaquable. Chaque expérience se faisait en deux temps. Dans le premier, une dose d'ésérine égale ou supérieure à la dose toxique était administrée à l'animal et neutralisée par l'atropine. Puis pour bien prouver que l'immunité ne tenait pas à une force de résistance particulière à l'individu, huit ou dix jours après, quand l'animal était revenu depuis quelque temps à l'état normal, on lui faisait prendre une dose d'ésérine égale ou inférieure à celle qu'il avait supportée sans mourir la première fois. Or, dans tous ces cas sans exception, la mort survint avec une grande rapidité.

Il était ainsi bien établi que chez les chiens et les lapins l'atropine et l'ésérine pouvaient se neutraliser réciproquement. En est-il de même chez tous les animaux ? Le doute est d'autant plus permis que pour l'atropine le chien et le lapin présentent une immunité relative. Pour trancher cette difficulté, M. Fraser a cru pouvoir admettre que les différences dans les effets toxiques d'une même substance sur des animaux d'espèce différente sont simplement une question de dose. L'exactitude de cette hypothèse aurait besoin d'être démontrée. La tenant pour vraie, l'auteur en a déduit qu'il suffirait, pour donner à ses expériences une portée plus générale, de trouver un moyen d'augmenter l'activité toxique de l'atropine. Dans ce but, il a injecté directement l'atropine dans les veines. Les résultats sont les mêmes.

L'antagonisme démontré, il fallait déterminer les conditions dans lesquelles il se manifeste. Cette recherche était nécessaire, parce que l'atropine et l'ésérine ne jouissent pas de propriétés absolument opposées, et qu'à côté de différences profondes elles ont plus d'une analogie. Or, il pouvait fort bien arriver qu'en

forçant les choses, on atteignît une région où, malgré la neutralisation des propriétés opposées, la superposition des actions congénères deviendrait capable à elle seule d'entraîner la mort. Pour élucider cette question, M. Fraser fit à des lapins des injections d'ésérine variant depuis la moitié de la dose toxique jusqu'à six ou sept fois cette quantité. Dans chaque expérience, il neutralisait l'effet toxique par l'emploi d'une quantité variable d'atropine. Il trouva que de cette manière il pouvait rendre inoffensive une quantité d'ésérine égale à trois fois et demie la dose réputée toxique. Il vit aussi que la quantité d'atropine susceptible de neutraliser un poids donné d'ésérine n'est pas fixe et invariable. Ainsi, pour la dose toxique dite minimum, on peut avec le même avantage employer des quantités d'atropine variant depuis un dixième de grain jusqu'à 5 grains. Mais à mesure que la quantité d'ésérine augmente, les limites précédentes entre lesquelles oscille toujours la dose efficace d'atropine se resserrent considérablement. La diminution est de 1 grain environ pour chaque augmentation de la quantité d'ésérine égale à la moitié de la dose toxique. En se rapprochant les deux limites convergent vers une seule et même quantité : c'est la dose de sulfate d'atropine applicable à tous les cas ou l'antagonisme est possible. Elle est de 1/25 de grain pour un lapin de 3 livres.

Ces recherches ont encore mis en évidence un résultat singulier, à savoir que des quantités d'ésérine et d'atropine inférieures toutes deux à la dose toxique peuvent en s'ajoutant donner la mort, comme si dans ces conditions les effets s'accumulaient au lieu de se neutraliser.

Il restait à rechercher si le moment où l'on administre l'antidote a quelque influence sur la puissance de neutralisation. En étudiant cette question, M. Fraser a reconnu que pour une même dose d'atropine l'efficacité est plus grande si son ingestion précède de quelques minutes celle de l'ésérine. Le pouvoir antagoniste de l'atropine se maintient pendant une période d'autant plus longue que la quantité administrée a été plus forte. Dans une expérience, 5 grains d'atropine injectés à un lapin deux heures cinquante-cinq minutes avant l'ésérine, ont encore

pu neutraliser une dose de cette substance égale à une fois et demie la quantité suffisante pour causer la mort.

En résumé, le travail du professeur Fraser démontre avec une entière évidence l'antagonisme de l'atropine et de l'ésérine. Il est fâcheux cependant qu'il n'ait pas vérifié directement si les résultats qu'il a obtenus sur des chiens et des lapins sont applicables à d'autres animaux. C'est là un point d'une importance capitale pour la théorie que défend l'auteur. Il est regrettable qu'il n'ait pas cherché à pénétrer le mécanisme de l'action antagoniste. Ces réserves faites, le mémoire du professeur Fraser est le travail le plus complet qui ait été entrepris sur ce sujet; et si les conclusions en sont applicables à l'homme, elles pourront conduire à des applications thérapeutiques de la plus haute importance.

(*Transactions de la Société royale d'Edimbourg.*)

École supérieure de pharmacie de Paris.

L'École supérieure de pharmacie de Paris a fait sa rentrée, en séance solennelle, le mercredi, 13 novembre, sous la présidence de M. Bussy, et en présence de M. Chevriaux, inspecteur d'Académie délégué.

La séance a été ouverte par un discours de M. Bussy, directeur de l'École.

M. Chatin, professeur de botanique, a eu ensuite la parole pour une lecture sur une maladie météorologique des arbres fruitiers.

M. Méhu, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, a lu un rapport sur le prix des thèses de la Société de pharmacie de Paris.

M. Milne-Edwards, professeur de zoologie, a terminé la séance par la lecture du rapport sur les prix de l'École.

Prix de l'École de pharmacie.

1re *année*. —	1er prix	M. Guéret.
	2e prix	M. Beauregard.
2e *année*. —	1er prix	M. Lajoux.
	2e prix	M. Gay.
3e *année*. —	Prix	M. Yvon.

Prix des thèses de la Société de pharmacie.

Prix	M. Boymond (Marc).
Mention très-honorable	M. Lejeune (Yves-Marie).

Le prix Ménier n'a pas été donné cette année. La question proposée pour 1872 est maintenue pour 1873 : *Histoire des insectes qui peuvent être employés comme vésicants.*

Discours prononcé à la séance de rentrée de l'École de pharmacie le 13 novembre 1872; par M. Bussy, directeur.

Messieurs,

C'est un thème un peu banal, je le sais, que la nécessité du travail. Cependant s'il est une circonstance où il puisse être rappelé avec opportunité, c'est celle qui nous réunit aujourd'hui, s'il est une époque où le travail soit plus expressément obligatoire, c'est celle où nous vivons.

Aux luttes de la guerre, qui ont introduit une si grande perturbation dans nos études et jeté tant de deuil sur notre patrie, ont succédé des temps plus calmes qui nous permettent de reprendre un enseignement normal et régulier.

Imitons l'exemple que nous donne le pays ; partout on s'efforce de réparer les ruines amoncelées par la guerre, et malgré les difficultés de la situation, malgré l'occupation étrangère qui pèse encore sur plusieurs de nos départements, nous voyons se rétablir l'ordre et la confiance, premières conditions de toute prospérité, gage assuré d'une prompte délivrance.

Nous pouvons concourir aussi, Messieurs, à la réhabilitation de notre patrie en nous efforçant de lui conserver, dans la spé-

cialité de nos études, dans le domaine des sciences physiques et naturelles qui en sont la base, la place qu'on est disposé à lui contester.

Mais cette réhabilitation de la patrie, cette prééminence que nous ambitionnons pour elle, c'est au travail qu'il faut la demander; au travail de l'intelligence comme au travail manuel, au travail dans toutes les professions et sous toutes ses formes.

Lui seul peut nous acquitter des dettes énormes imposées par une guerre désastreuse.

Ne faiblissons pas, reprenons courage et mettons le temps à profit.

On dit chez nos voisins que le temps est de l'argent (*times is money*); il serait plus exact de dire le travail est de l'argent, car le temps n'a de valeur réelle que lorsqu'il est utilement employé.

Le temps, vous l'avez devant vous, vous tous pour qui s'ouvre aujourd'hui la carrière des études et des occupations professionnelles, mais ne vous endormez pas dans une fatale sécurité; ce temps, si largement départi à votre jeunesse, ne profitera qu'à ceux qui l'auront fécondé par le travail; il donnera aux uns la richesse, à d'autres la renommée qui s'attache aux travaux scientifiques, au plus grand nombre la considération et l'aisance qui ne manquent jamais à une existence honnête et laborieuse. Mais malheur à ceux qui se seront attardés sur le chemin de la vie, à ceux qui auront laissé passer l'heure propice du travail utile.

Dans le mouvement rapide qui emporte aujourd'hui les hommes et les choses, il faut, pour me servir d'une expression vulgaire, mais qui peint bien ma pensée, *emboîter le pas*, sous peine d'être rejeté hors du rang, et foulé sous les pieds de la génération qui nous pousse.

Messieurs, en vous parlant de la nécessité du travail, mon esprit se reporte involontairement sur les deux hommes illustres dont l'image a frappé vos regards à l'entrée de cette école, Vauquelin et Parmentier, qui sont à la fois l'honneur de notre profession et l'exemple de ce que peuvent produire le travail et l'intelligence unis au sentiment du devoir et à l'amour de l'humanité.

Vauquelin, parti des derniers rangs de la société, simple garçon de laboratoire dans une pharmacie de province, est devenu, par un travail opiniâtre, l'un des chimistes les plus distingués de son époque; on lui doit plusieurs découvertes importantes pour la science ou pour l'industrie, parmi lesquelles il suffira de citer celles du chrôme et de la glucine. Collaborateur de Fourcroy, professeur à l'École des mines, au Muséum d'histoire naturelle, à la Faculté de médecine, il fait partie de cette pléiade glorieuse qui, sous l'impulsion de Lavoisier, jeta les bases de la chimie moderne, de la chimie scientifique.

Nommé directeur de l'École de pharmacie au moment de sa création, il vient reprendre, en quelque sorte, possession de l'établissement dans lequel il a laissé de si honorables souvenirs.

Quelques-uns d'entre nous peuvent se rappeler encore cette aimable simplicité, cette inépuisable bonté qui étaient le trait, principal et le charme particulier de son caractère. J'ai pu moi-même en éprouver les effets, ayant eu l'honneur de commencer ma carrière de professeur lorsqu'il était encore directeur de cette école.

Les principaux détails de cette vie, consacrée entièrement à l'étude, nous ont été conservés dans une notice précieuse que nous devons à notre excellent collègue, M. Chevallier, un de ses derniers élèves, qui l'a assisté pendant plusieurs années dans l'intimité du laboratoire, et auquel il semble avoir légué l'ardent amour du travail dont il était animé.

Parmentier. Pour Parmentier comme pour Vauquelin, la carrière de la vie s'est ouverte par les plus dures épreuves. Sorti également du modeste laboratoire d'une pharmacie de province, Parmentier s'est élevé par le travail aux plus hautes positions, à la plus grande renommée.

Nous honorons particulièrement en lui le savant utile, le savant devenu populaire par les bienfaits qu'il a répandus sur la société, le philanthrope qui s'est attaché surtout à améliorer la nourriture du peuple par l'introduction du précieux tubercule auquel la reconnaissance publique a donné son nom, *la solanée parmentière*.

J'ai dit la nourriture du peuple, j'aurais dû dire la nourri-

ture de tous, car la pomme de terre figure, avec les mêmes avantages, sur toutes les tables, elle fait partie de tous les régimes.

Depuis l'époque de son introduction, les relations commerciales plus étendues et les progrès de l'agriculture ont accru, dans une proportion considérable, le nombre et la qualité des substances alimentaires sans rien ôter à l'utilité de la pomme de terre, qui n'a pas cessé de prendre une importance croissante dans l'alimentation publique, indépendamment des usages industriels auxquels on l'applique.

Ce n'est pas à vous, Messieurs, qu'il est nécessaire de rappeler les efforts persévérants que Parmentier a dû faire, les difficultés qu'il a dû surmonter pour faire accepter le nouvel aliment.

Mais combien, parmi ceux qui sont appelés à en recueillir le bénéfice, ignorent encore le nom du bienfaiteur! Sa statue le leur rappellera.

Parmentier a occupé, pendant longtemps, le grade le plus élevé dans ce corps des pharmaciens militaires, voué au service de l'armée, mais où l'abnégation personnelle et le dévouement à ses devoirs n'excluent pas le culte des sciences.

Il a su se placer, par son mérite, au premier rang parmi les plus illustres au nombre desquels nous comptons, pour ne citer que ceux qui ne sont plus, Bayen, Laubert, Boudet, Serullas, Millon, etc., qui ont laissé de si dignes successeurs parmi nous.

Serait-il vrai que l'organisation de ce corps qui a produit tant de sujets distingués soit menacée, et que la pharmacie militaire doive être rejetée à l'avenir au nombre des services en sous-ordre peu dignes d'exciter le zèle et l'émulation des hommes d'intelligence et de savoir? Il serait pénible de le penser, car rien de ce qui touche à l'honneur et aux progrès de la pharmacie ne saurait être étranger pour nous.

Nous n'avons, Messieurs, ni la mission ni la volonté de dérouler en ce moment devant vous la longue série des travaux de Vauquelin et de Parmentier. Nous n'avons pas davantage la prétention de vous avoir exposé tous les titres qui les recommandent à l'estime des hommes qui s'intéressent au progrès de nos sciences et à l'amélioration des conditious sociales.

Cette tâche sera accomplie plus tard au nom des souscripteurs qui ont concouru à l'érection des deux statues et lorsqu'on leur aura préparé dans une école agrandie un emplacement plus digne de les recevoir. En attendant, nous avons dû, dans notre empressement respectueux, et malgré l'exiguïté de l'espace, leur donner asile dans l'École actuelle, telle que l'ont faite les récentes expropriations.

Elle n'est pas, matériellement du moins, à la hauteur de l'honneur que nous voudrions rendre à des maîtres vénérés, mais la forme et la décoration extérieure importent peu; le plus grand hommage que nous puissions leur rendre, le seul véritablement digne d'eux, est de profiter de leurs leçons et de marcher sur leur trace.

Ils seront à l'entrée de ce modeste édifice, non-seulement comme un modèle à suivre, mais comme une protestation permanente contre l'insuffisance de nos constructions.

Leur présence plaidera pour nous en faveur d'une extension devenue indispensable aujourd'hui à tous les besoins de notre enseignement.

Messieurs, je n'aurais pas terminé la tâche que m'impose l'honneur de présider cette assemblée, si je n'exprimais au nom de l'École les regrets que lui inspire la perte de M. Lecanu, enlevé après un long professorat à l'affection de ses élèves et de ses collègues.

M. le professeur Chatin a, dans une circonstance solennelle, fait connaître les principaux titres scientifiques de M. Lecanu. Il ne m'appartient pas de les rappeler ici; la part que j'ai prise à plusieurs d'entre eux, l'intimité qui m'unissait depuis longtemps à M. Lecanu, rendraient suspecte mon impartialité et ôteraient toute valeur à mes appréciations; mais ce que je puis louer sans réserve comme sans exagération, c'est le professeur dévoué à son enseignement et à ses élèves, le professeur laborieux qui mettait un soin particulier à la préparation de ses leçons, ne laissant jamais rien au hasard de l'improvisation, qui, pendant près de quarante ans, a supporté le poids du professorat avec une ardeur que l'âge n'avait point affaiblie et qui lui avait concilié jusqu'à la fin de sa carrière l'attention et la sympathie de ses élèves.

Je devais ce dernier adieu à l'ami, au collaborateur, au collègue qui ne vivra plus désormais que dans nos souvenirs, et dont l'image ici présente rappelle seule aujourd'hui la place qu'il occupait autrefois parmi nous.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 6 NOVEMBRE 1872.

Présidence de M. Stan. MARTIN.

A l'occasion du procès-verbal de la séance précédente, M. Soubeiran fait observer que les cocons sauvages recueillis dans les forêts chinoises, sont produits par le *Bombyx paphia.*

M. le président remet à M. Fr. Wurtz, présent à la séance, son diplôme de membre résidant.

La correspondance manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Carles, accompagnée de deux notes, l'une sur le givre de vanille, l'autre sur la répartition des alcaloïdes dans les écorces de quinquina. M. Carles demandant à être compris parmi les candidats au titre de correspondant national, est présenté par MM. Bussy et Buignet. M. le président désigne une commission composée de MM. Schaeuffele et Soubeiran pour faire un rapport sur cette candidature.

2° Une lettre de M. Delcominète, de Nancy, accompagnée d'une étiquette nouvelle portant sur un fond noir l'indication suivante : *Médicament actif; l'employer avec prudence.*

3° M. Atkinson, pharmacien anglais, qui dirige une pharmacie allemande et italienne à Pau (Basses-Pyrénées), demande à être compris parmi les candidats au titre de correspondant étranger. Cette demande est renvoyée à la même commission.

4° M. Stan.-Martin dépose une note sur le polypodium vulgare, et deux échantillons.

1° Un café d'Arabie pour le musée de l'École ;

2° La graine et la photographie d'un arbre de Palestine, l'arbre de la Vierge.

5° La Société, consultée sur la question de savoir si le prix qu'elle a depuis proposé pour les succédanés du sulfate de

quinine, est maintenu ou supprimé répond que ce concours est clos depuis 1870, et que le programme relatif à cette question est supprimé depuis cette époque.

La correspondance imprimée comprend :

Un volume ayant pour titre : Aide-mémoire de pharmacie, par M. Eusèbe Ferrand, pharmacien à Paris.

Un Compendium de chimie inorganique, par M. J. Olmedilt y Puig. Renvoyé à M. Cap.

Les journaux de pharmacie de Lisbonne, de Bruxelles, de Barcelone, l'Écho pharmaceutique belge, le journal américain de Maisch, *The pharmaceutical Journal and transactions*. L'Art dentaire;

Le compte rendu de la Société des sciences médicales de Gannat;

Une Étude sur le camp de Châlons, par M. Husson fils.

M. Soubeiran annonce à la Société qu'il a reçu de M. Crace Calvert quatre mémoires dont il se propose de rendre compte dans la prochaine séance.

M. Mayet, au nom de la commission nommée pour examiner une réclamation de priorité formée par M. Godin concernant la solubilité du benzoate de fer dans les huiles, déclare que cette réclamation n'est pas fondée, le fait dont il s'agit ayant été imprimé et publié en 1668 par M. Méhu, et M. Godin l'ayant annoncé en 1871 seulement.

M. Malligand, industriel œnologiste, présente et fait fonctionner sous les yeux de la Société un nouvel ébullioscope différent de celui de M. Vidal par deux perfectionnements dont l'idée première est due à M. Jacquelain. Ces deux perfectionnements consistent dans l'horizontalité de la tige du thermomètre et dans l'emploi d'un condensateur. Le liquide étant ainsi rendu inaltérable à l'ébullition, la colonne mercurielle reste fixe pendant quelques instants après que l'ébullition s'est manifestée. L'examen de cet appareil est renvoyé à une commission composée de MM. Roucher, Grassi et Limousin.

M. Roucher entretient la Société du projet qu'elle avait formé de réunir les matériaux nécessaires en vue d'une pharmacopée universelle. L'honorable membre s'est assuré la collaboration de plusieurs personnes compétentes. Il demande à

être chargé du travail que ce grand projet nécessite. La Société renvoie l'examen de cette demande à la commission précédemment nommée pour s'occuper de cette question.

La Société se forme en comité secret et M. Méhu donne lecture du rapport du prix des thèses pour 1871-72.

La Société, ratifiant les conclusions du rapport, accorde le prix à M. Boymond et une mention très-honorable à M. Lejeune. Elle décide, en outre, que la mention sera représentée par un certificat délivré par le président de la Société.

M. Poggiale présente une note de M. Dubois, pharmacien militaire sur *deux nouveaux procédés de préparation du sulfovinate de soude.*

Après avoir préparé de l'acide sulfovinique par le procédé ordinaire et avoir laissé refroidir le liquide, on l'étend avec de l'alcool à 96 degrés, puis on le sature directement avec du carbonate de soude purifié en poudre (cristaux de soude du commerce).

Il n'y a ici aucune précaution particulière à prendre. Ajoute-t-on trop de carbonate de soude? Comme ce sel est insoluble dans l'alcool, il reste sur le filtre avec le sulfate de soude. Comme il n'y a pas élévation de température, les chances de pertes sont évitées.

On jette le tout sur un filtre, et on lave le sulfate de soude avec un peu d'alcool. Le liquide distillé et évaporé au bain-marie cristallise. Si les cristaux restent colorés par les eaux mères, il suffit de les redissoudre dans l'eau, d'évaporer au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide marque 36 à 38 degrés au pèse-sel pour avoir des cristaux parfaitement blancs (1).

---

(1) Lorsqu'on prépare le sulfovinate de soude en saturant l'acide sulfovinique par le carbonate de baryte et en décomposant le sulfovinate de baryte formé soit par le sulfate de soude, soit par le carbonate de soude, il peut arriver que tout le sulfovinate de baryte ne soit pas décomposé. Ce sel dangereux reste alors mêlé au sulfovinate de soude. Aussi M. Duquesnel a-t-il recommandé tout récemment de rechercher avec soin dans ce dernier sel la présence de la baryte au moyen de l'acide sulfurique dilué et du carbonate de soude à l'aide du chlorure de baryum. Ce pharmacien conseille, en outre, de constater l'identité du sulfovinate de soude, en le chauffant dans une capsule de porcelaine. Il fond et il laisse échapper vers 120 degrés des vapeurs alcooliques que l'on peut enflammer. Le résidu est formé de bisulfate de soude. P.

NÉCROLOGIE.

M. GUILLEMETTE (Adolphe-Georges), pharmacien de Paris, vient de succomber à l'âge de soixante-quatre ans, à la suite d'une maladie qui a duré trois semaines à peine. Les derniers honneurs lui ont été rendus le 28 octobre au milieu d'un nombreux concours de parents, de confrères et d'amis. Voici l'allocution qui a été prononcée sur sa tombe, au nom de la Société de pharmacie, par M. Gobley :

Messieurs,

Une douloureuse cérémonie nous réunit aujourd'hui. La Société de pharmacie de Paris vient de perdre un de ses membres les plus aimés et les plus distingués. Sur le bord de cette tombe qui va se refermer, permettez que j'adresse, en votre nom, un dernier et éternel adieu à notre regretté Guillemette. Quelque pénible que soit pour moi ce devoir, j'ai tenu à l'accomplir envers l'homme excellent que trente-cinq années de parenté et d'affection m'ont fait justement apprécier.

Adolphe-Georges Guillemette, naquit en 1808, à Magny, près de Caen. Après avoir terminé ses études dans cette dernière ville, il embrassa la carrière de la pharmacie. Son oncle, pharmacien à Bretteville, près de Bayeux, lui donna ses premières leçons. Dès ses débuts, il sut se distinguer par son ardeur au travail, et se concilier l'affection de tous par sa douceur et l'aménité de son caractère.

Après plusieurs années de séjour chez son oncle, il vint à Paris, où il eut la bonne fortune de travailler, dès l'abord, sous la direction d'un maître justement célèbre par son habileté et sa science, M. Boutron-Charlard. Guillemette comprit immédiatement tous les avantages de cette nouvelle position, aussi se fit-il remarquer par un zèle sans égal. Sous ce savant et puissant patronage, il se perfectionna dans l'art de préparer les médicaments. Ses moments de liberté, il les consacrait presque exclusivement à l'étude de nos maîtres les plus illustres, Thénard,

Guibourt, Soubeiran, et tant d'autres, convaincu qu'il était de cette pensée que pour exercer utilement et avec honneur sa profession, il ne devait négliger aucune des sciences qui en constituent les bases fondamentales.

Sa famille n'ayant qu'une modeste aisance, Guillemette ne pouvait prétendre à acquérir un établissement important. Il se disposait à quitter la pharmacie de M. Boutron pour tenter l'épreuve du concours de l'internat dans les hôpitaux, lorsque ce dernier, appréciant à leur valeur tant de qualités sérieuses, lui proposa de lui succéder. Devant une offre aussi brillante, et qui faisait honneur, et au maître et à l'élève, Guillemette n'hésita pas, et il entra en possession de la pharmacie de M. Boutron, le 1er juillet 1835.

Devenu chef d'une des maisons les plus importantes de Paris, et gendre de M. Robiquet, le chimiste éminent qui par ses travaux dans l'art de la pharmacie et la science de la chimie, avait conquis une place à l'Institut, Guillemette fut à la hauteur de cette position inespérée. Attaché avant tout à ses devoirs, y sacrifiant les plaisirs du monde, il fut le type du pharmacien modèle.

Rompu avec les travaux du laboratoire, il dirigeait avec une grande habileté la préparation des médicaments. C'est ainsi qu'à une de nos expositions nationales, il nous montra les nombreux produits cristallisés de l'opium surpassant en beauté, tous les produits de cette nature obtenus jusqu'alors.

Bien qu'absorbé presque complétement par l'exercice de sa profession, Guillemette a publié cependant des recherches d'un grand intérêt. En commun avec M. Boutron, il a constaté l'identité, avec la mannite, de la grenadine, substance cristallisée, retirée de l'écorce de grenadier, et qui avait été considérée jusque-là comme un principe immédiat particulier.

La matière cristallisée à laquelle le mélilot doit son odeur était considérée comme une substance acide, Guillemette a démontré que ce corps est neutre et identique, par ses propriétés et sa composition, avec la coumarine de la fève Tonka.

Après trente-cinq années d'une assiduité constante et d'un travail incessant, notre regretté confrère commençait à jouir d'une fortune des plus honorablement acquises, et aspirait au

repos ; mais les jours d'épreuve étaient venus. A la suite de nos premiers désastres, l'ennemi s'avançant vers Paris, Guillemette dut, à son grand regret, emmener loin du théâtre de la guerre ses petits-enfants et ses deux filles.

Il passa plus de dix mois dans le midi de la France, et là il apprit tous nos malheurs, et de la guerre étrangère, et de la guerre civile, malheurs terribles dont le retentissement exerça peut-être sur cette organisation si sensible, une influence qui se montra plus tard dans la gravité de sa dernière maladie.

Guillemette était d'une stature élevée et d'une complexion robuste qui annonçait la force. Tout semblait donc lui promettre, au milieu des joies de la famille, une vie tranquille et une longue existence lorsqu'il y a trois semaines à peine, il ressentit les premières atteintes du mal auquel il devait succomber. Les soins les plus tendres et les plus touchants lui furent en vain prodigués par ses deux filles et par ses gendres, pendant la cruelle maladie qui vient de l'enlever si brusquemment à notre affection. Il laisse à ses enfants désolés une réputation respectée qu'ils soutiennent dignement, et à ses petits-enfants, l'exemple d'une vie qu'ils auront à cœur d'imiter à leur tour.

Adieu, noble et excellent ami. Tous ceux qui t'ont connu ont apprécié ton savoir, la sécurité de tes conseils, l'aménité de ton caractère, les excellentes qualités de ton cœur. Sois sûr qu'ils en conserveront toujours le plus tendre et le plus précieux souvenir.

Adieu, Guillemette ! adieu !

REVUE MÉDICALE.

De l'antagonisme thérapeutique et spécialement de l'antidotisme réciproque de la belladone et de la fève du Calabar.

L'antagonisme des agents de la matière médicale, ou ce que, par abréviation, j'appelle l'*antidotisme*, constitue l'une des questions les plus intéressantes et les plus controversées de la thérapeutique scientifique.

Les médecins qui s'en sont le plus occupés dans ces derniers temps ont généralement manifesté une tendance, selon moi regrettable, à considérer comme des contre-poisons réciproques toutes les substances dont les actions physiologiques sont dissemblables. C'est ainsi qu'on en est venu à mettre la plus absolue confiance dans les opiacés pour combattre l'empoisonnement par la belladone, dans le chloral pour triompher de l'action des poisons tétanisants, etc.

Je me suis élevé dès l'abord avec quelques rares observateurs : Bois, Camus, Onsum, Brown-Séquard, L. Orfila, J. Harley, contre cette manière de voir trop absolue, et j'ai essayé de mettre les praticiens en garde contre les illusions fâcheuses qu'elle entretient.

Dans l'article *Antidotisme*, du *Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales*, j'ai fait voir que, pour mériter le titre d'antidotes réciproques, deux substances doivent posséder des manières d'agir non-seulement différentes, mais contraires, et que de plus l'antidotisme doit exister dans tous les points de l'économie où leur action se fait sentir ; car s'il en est un seul qui échappe à l'influence du contre-poison, et si ce point, sans être le nœud vital, est cependant le siége d'une fonction indispensable à la vie, l'effet antidotique sera comme nul et non avenu. Ce n'est pas tout : j'ai montré qu'il ne suffit pas que les antidotes produisent des résultats contraires, comme la convulsion et la paralysie, ni même qu'ils soient doués d'effets opposés dans un organe déterminé tel que la moelle; il faut encore que les résultats soient obtenus par les mêmes procédés physiologiques. On comprend aisément que si l'un des antagonistes augmente l'excitabilité de la moelle en agissant directement sur ses éléments histologiques, tandis que l'autre n'en diminue la force excito-motrice que par la voie détournée de l'ischémie, il sera à peu près impossible que celui-ci fasse cesser les effets toxiques du premier et parvienne à conjurer l'issue funeste.

Enfin, si ces conditions se réalisaient, il faudrait encore que les actions partout opposées fussent partout équivalentes, et que l'équilibre s'établît, comme en mécanique, entre des forces égales et diamétralement contraires.

Or, une telle réunion de propriétés de la part de deux substances antagonistes me semblait bien difficile à rencontrer, et j'estimais qu'aucun des cas cités ne répondait parfaitement aux exigences de la théorie. L'analyse critique des relations de cas particuliers insérés de temps à autre dans les publications périodiques, l'étude attentive des faits soumis à ma propre observation, tout m'affermissait de jour en jour dans cette opinion dont je trouvai bientôt une confirmation éclatante, irrésistible, dans les expériences nombreuses, rigoureusement conduites et interprétées, de John Harley, sur le prétendu antagonisme de l'opium et de la belladone.

Notre éminent confrère de la Grande-Bretagne, à qui la science doit une étude consciencieuse et savante des vieux médicaments narcotiques (ciguë, opium, belladone et jusquiame), rapporte dans son excellent livre (*The old vegetable neurotics*; London, 1869) des expériences variées et absolument péremptoires où l'opium en nature et chacun de ses principaux alcaloïdes (morphine, narcéine, méconine, cryptopine, codéine et thébaïne), mis successivement en présence de la belladone ou de l'atropine chez diverses espèces de mammifères, n'ont manifesté aucun phénomène sérieux d'antidotisme pouvant justifier les espérances que certains faits spécieux avaient fait concevoir à la plupart des médecins. John Harley ne craint même pas d'affirmer, après tant de preuves concordantes, que loin de s'atténuer réciproquement, les actions de l'opium et de la belladone ne font que s'ajouter, se fortifier et compléter l'ensemble de leurs accidents toxiques en même temps qu'ils en augmentent la gravité ou la léthalité. Et ces conclusions, l'auteur anglais a pu les étendre aux effets simultanés de l'opium et d'une autre solanée vireuse : la jusquiame. Seulement, il concède à la belladone, employée à petites doses conjointement avec d'autres remèdes, la faculté d'aider à la recouvrance dans le cours d'un empoisonnement par l'opium.

A cet égard, les enseignements de la clinique pure ne s'éloignent pas sensiblement de ceux de l'expérimentation, et nous accordions à la belladone vis-à-vis de l'opium un antagonisme restreint au double point de vue de la puissance et de l'espace ; admettant l'utilité de l'action tonique du début de l'*atropisme*

pour contrarier l'action congestionnante du poison thébaïque, et reconnaissant volontiers l'opposition, localisée sur l'appareil visuel, des deux agents : l'un myosique et l'autre mydriatique par excellence. Au reste, je n'avais jamais réclamé davantage pour l'antagonisme de l'opium et du sulfate de quinine ni pour celui de l'iodure et du bromure de potassium.

Récemment des expériences précises de notre très-distingué confrère, M. le Dr Oré, ont démontré l'inanité de l'emploi de la strychnine comme contre-poison du chloral. Il en résulte que non-seulement la strychnine n'est pas l'antidote du nouvel hypnotique, mais qu'à dose toxique elle précipite le dénoûment fatal en faisant prédominer les accidents tétaniques.

Les autres cas d'antidotisme entre l'atropine et l'acide prussique ou la muscarine, entre l'ésérine et le chloral ou la strychnine, entre celle-ci et l'opium, le chloroforme, le curare, etc., ne me paraissaient pas mieux établis, et je me croyais fondé à dire que l'antagonisme pharmacodynamique était généralement partiel en même temps que disproportionné.

Tel se présentait à mon esprit le présent de la science et tel j'entrevoyais l'avenir, lorsque parurent, chez nous, le mémoire de M. Bourneville et, en Angleterre, le grand travail de Th. Fraser, *On the antagonism between the actions of physostigma and atropia;* Edinburgh, 1872. Les lecteurs de ce journal peuvent apprécier la haute valeur de cette œuvre magistrale par l'analyse insérée dans ce cahier. Les expériences servant de base à ce travail sont si nombreuses (on n'en compte pas moins de 331), elles ont été si méthodiquement instituées et si judicieusement variées ou combinées, qu'il semble bien difficile de résister à l'évidence et bien hardi d'élever quelques objections contre la principale conclusion de l'auteur : à savoir, que l'atropine et la physostigmine sont antagonistes l'une par rapport à l'autre, et qu'elles peuvent se servir réciproquement d'antidote physiologique à la condition que la substance antagoniste ne soit donnée qu'à dose modérée. Pour ma part, je suis même tout prêt à partager l'espérance exprimée par Th. Fraser : celle de voir chacun de ces agents servir efficacement à combattre les états morbides, spontanés, rappelant le groupe symptomatique de son antagoniste, pourvu, dirai-je, que la

cause pathogénique ne soit pas destinée à prolonger ses effets au delà du terme où l'action médicamenteuse cesserait d'être innocente et que, à plus forte raison, elle ne soit pas de nature à laisser dans les organes des lésions indélébiles.

A cette réserve il serait permis d'en joindre quelques autres sur l'antithèse trop absolue des syndrômes pharmacodynamiques des deux substances mises en opposition. L'atropine, par exemple, ne fait contracter les artères et n'augmente légèrement la tension qu'à la condition d'être administrée à dose minime ; les doses fortes ou toxiques produisent des effets tout inverses. D'un autre côté, on remarquera que l'emploi du sulfate d'ésérine eût donné des résultats plus certains et plus comparables qu'avec l'extrait de fève du Calabar. On peut regretter aussi que presque toutes les expériences aient été exécutées sur des lapins, espèce animale qui jouit du privilége de manger impunément de la belladone ainsi que d'autres poisons végétaux.

Enfin, s'il fallait absolument légitimer quelques doutes, on pourrait se demander si la mort d'un lapin par le moyen d'une dose de physostigmine inférieure à celle qui n'avait pas eu le pouvoir de le tuer pendant la durée de l'*atropisme*, n'est pas imputable à un défaut de résistance offert par un organisme naguère violemment ébranlé et qui reste profondément altéré par une double intoxication préalable, malgré l'apparence d'un retour à l'état normal.

Mais je ne m'arrêtais pas à ces objections et je restais sous le charme du tableau des succès obtenus par le professeur d'Édimbourg, lorsque mon ami M. le Dr Martin-Damourette vint à m'entretenir de ses propres recherches sur le même sujet et des résultats contradictoires auxquels il était arrivé. En attendant que mon excellent collègue de l'enseignement libre fasse connaître les détails de ses expériences, je crois servir les intérêts de la science en mettant sous les yeux du lecteur le résumé que M. Martin-Damourette a bien voulu rédiger pour moi.

Voici textuellement cette note intéressante :

« Je vous adresse le résumé sommaire de mes expériences
« faites en 1870 sur l'antagonisme du sulfate d'ésérine et du
« sulfate d'atropine.

« Ces expériences ont été pratiquées sur les oiseaux qui « montrent une grande sensibilité à l'égard de ces deux poi- « sons.

« J'ai commencé par fixer sur une espèce déterminée telle « que le moineau à l'état de complet développement, d'une « part *la dose toxique minima*, et d'autre part *la dose la plus* « *forte qui ne tue pas*. J'ai ensuite donné (par injection hypo- « dermique de solutions parfaitement titrées) *les doses les plus* « *élevées qui ne tuent pas* de chacun des deux agents, tantôt à « un oiseau sur lequel j'avais expérimenté isolément les deux « poisons, tantôt à des oiseaux de même espèce n'ayant encore « subi aucune expérience.

« J'ai obtenu invariablement le même résultat, à savoir : la « mort de l'animal en lui injectant la dose *non toxique maxima* « de chacun des deux poisons.

« Les résultats ont été les mêmes, quel que soit celui des « deux agents que j'ai injecté le premier, et cela à des inter- « valles variés.

« J'ai expérimenté de la même façon sur d'autres espèces « d'oiseaux, notamment la mésange à tête noire, le rouge- « gorge, la fauvette, etc., et les résultats ont été invariable- « ment les mêmes.

« Comme remarque personnelle, je vous dirai que je n'ai « voulu tirer aucune conclusion de ces expériences limitées à « un petit nombre d'espèces, à cause de la sensibilité très- « différente qu'offrent les divers animaux à l'un de ces poisons « en particulier : le sulfate d'atropine.

« Je suis, pour ma part, beaucoup moins préoccupé du fait « de cette différence que de sa raison physiologique, et je crois « qu'il y aurait là quelque chose d'important à déterminer en « comparant avec soin le développement des diverses parties « du système nerveux chez les espèces animales mises en ex- « périence.

« C'est ainsi que le lapin offre à l'atropisme une résistance « qui me paraît capable de modifier profondément les résul- « tats expérimentaux.

« N'ayant pas le temps de compulser la volumineuse collec- « tion d'expériences que j'ai faites sur le sulfate d'atropine et

« sur le sulfate d'ésérine, je ne puis vous en dire davantage « aujourd'hui, et je me borne à vous affirmer que les résul- « tats que je consigne ici ont été vérifiés par moi un grand « nombre de fois dans des expériences variées et contradic- « toires. »

Ainsi, dans les expériences de M. Martin-Damourette sur l'action combinée du sulfate d'atropine et du sulfate d'ésérine, de même que dans celles de John Harley sur l'opium et les solanées vireuses, on voit, nonobstant une neutralisation partielle, certains effets toxiques des deux poisons s'ajouter de manière à rendre plus imminente ou plus inévitable la terminaison par la mort.

Au reste, cette sorte de complicité toxique existe manifestement dans une grande partie des faits expérimentaux sur lesquels se fonde la doctrine de l'antidotisme absolu de l'atropine et de la physostigmine. Les expériences de Thomas Fraser nous montrent non-seulement l'insuffisance des petites doses d'atropine pour combattre l'empoisonnement ésérique mise en regard de l'efficacité des doses moyennes, mais encore les effets pernicieux de quantités un peu plus fortes de l'alcaloïde de la belladone, lesquelles eussent été dépourvues de tout pouvoir léthal si, réduites à elles-mêmes, elles n'eussent trouvé dans l'autre poison un complément d'action nocive.

En un mot, les actions synergiqnes l'emportent alors sur les actions antagonistes. A la vérité, ce serait l'inverse pour la belladonne et la fève du Calabar quand on les fait agir simultanément à doses convenables chez le lapin et même chez le chien, comme le démontrent les expériences du professeur d'Édimbourg.

Mais qui peut nous répondre que devant l'atropine et la physostigmine, l'espèce humaine ne se comportera pas plutôt à la manière d'un oiseau insectivore que d'un herbivore mammifère? Et, puisque les faits observés dans le laboratoire de l'Université écossaise nous montrent que de petites doses d'atropine administrées comme contre-poison de la physostigmine laissent mourir les lapins, tandis que des doses moyennes les sauvent et que de plus fortes les tuent, qui nous assurera que nous ...ns trouvé la juste mesure de l'antagonisme à opposer dans d'empoisonnement par la fève du Calabar?

En tous cas, les faits observés sur les oiseaux par l'expérimentateur français nous forcent à restreindre la portée des conclusions du beau mémoire de Thomas Fraser et justifient une fois de plus notre prudente réserve, en face des prétendus exemples de cet antagonisme parfait, à la fois général et puissant, qui aurait pour corollaire pratique l'antidotisme réciproque et vraiment efficace des substances opposées.

A. GUBLER.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'extraction du tellure; par M. V. SCHRŒTTER (1). — L'auteur utilise pour la préparation du tellure les schlichs ou poussières de minerai de Nagyag en Transylvanie. Il traite d'abord par l'acide chlorhydrique étendu pour détruire les carbonates, puis chauffant et ajoutant au mélange le même acide concentré, il dissout les sulfures, et continue le lavage à l'acide et à l'eau bouillante tant qu'il se dégage du gaz sulfhydrique. Le résidu obtenu renferme tout l'or, l'argent et le tellure du minerai dont il constitue environ les deux cinquièmes. Traité par l'eau régale, il abandonne au dissolvant l'or et presque tout le tellure; quant à l'argent et au plomb, ces deux métaux se trouvent transformés en chlorures insolubles.

La liqueur filtrée et traitée par le sulfate de protoxyde de fer donne de l'or réduit; si, après l'avoir filtrée de nouveau, on y introduit des lames de zinc, le tellure se trouve précipité. Mais l'auteur préfère étendre la solution, précipiter l'or par des lames de plomb, ce qui n'introduit aucun corps nouveau dans la liqueur déjà saturée de chlorure de plomb, et précipiter ensuite le tellure par le zinc.

M. Schrœtter n'a pas eu de bons résultats en voulant effectuer la séparation du tellure au moyen de la fusion avec les carbonates alcalins. Mais en traitant le minerai purifié à l'acide

(1) *Wiener Akad. Berichte*, 1872, p. 89 et 135.

chlorhydrique par de la lessive de soude, évaporant le tout à sec, puis lessivant à l'eau, il a obtenu une liqueur alcaline riche en composés de tellure. Toutefois, la partie insoluble retient encore une forte proportion de tellure. Ce traitement simple pourra sans doute être effectué en Transylvanie, et fournir sans grandes dépenses un métalloïde qui est aujourd'hui d'une rareté extrême.

Formation des bioxydes de baryum, de strontium et de calcium; par M. H. Struve (1). —D'après les observations de l'auteur le carbonate de baryte pur soumis dans un creuset ouvert à une calcination ménagée se transforme en partie en bioxyde de baryum. Dans une expérience de ce genre prolongée pendant un temps suffisant, on a observé une perte de poids s'élevant à 4 p. 100. De plus, on peut constater directement la présence du bioxyde par diverses réactions et notamment par la préparation de l'eau oxygénée. Ce résultat a une certaine importance pour l'analyse; on admet en effet que le carbonate de baryte est indécomposable par la chaleur, or on voit qu'en présence de l'air ce corps s'altère dès le rouge sombre et fausse ainsi très-notablement les dosages.

La même transformation s'observe avec le carbonate de strontiane et même avec le carbonate de chaux lorsqu'il ne contient pas trace de fer.

Il est bon d'ajouter que, dans tous les cas, les peroxydes sont détruits si on les porte à une température suffisamment élevée.

Préparation de l'acide propionique par l'acide lactique; par M. A. Freund (2). — M. Ulrich en 1858, et M. Lautemann en 1859 (voir ce recueil, 3e série, t. XXXVII, p. 308), ont transformé l'acide lactique en acide propionique par l'action des réducteurs

$$\underset{\text{Ac. lactique.}}{C^6H^6O^6} + H^2 = \underset{\text{Ac. propionique.}}{C^6H^6O^4} + H^2O^2$$

M. Lautemann faisait usage comme source d'hydrogène de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 22.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 446.

l'acide iodhydrique. M. Freund ayant repris l'étude de cette réaction en quelque sorte théorique, a réussi, dit-il, à la rendre suffisamment régulière pour la recommander comme moyen de préparation de l'acide propionique. Voici comment il conseille d'opérer.

On met 60 grammes d'iode dans 140 grammes d'eau et on fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique qui transforme tout le métalloïde en hydracide. On sépare le dépôt de soufre par filtration, et on ajoute au liquide 60 grammes d'acide lactique sirupeux, puis on distille jusqu'à séparation de 100 grammes de liquide, et on maintient le reste à l'ébullition en ramenant les produits de la condensation des vapeurs dans le mélange au moyen d'un réfrigérant ascendant. De l'iode se dépose dans le tube du réfrigérant pendant cette opération ; on le renvoie dans le ballon avec les 100 grammes de liquide séparés primitivement, et on le transforme de nouveau en acide iodhydrique par l'acide sulfhydrique, on sépare le soufre et on chauffe de nouveau en distillant d'abord 100 grammes de liquide. Après six ou sept opérations répétées la réduction est complète. On termine alors en transformant une dernière fois l'iode en acide iodhydrique et distillant 100 grammes de liquide : ce dernier renferme tout l'acide propionique mélangé d'acide iodhydrique. Ou ajoute 50 grammes d'eau au produit, puis on distille en répétant ces deux opérations tant que le produit distillé renferme de l'iode en quantité notable. On neutralise alors par le carbonate de soude, on précipite par du propionate de plomb les traces d'iodure de sodium existant dans le mélange, on filtre et l'on évapore. Avec 100 grammes d'acide lactique on obtient ainsi 62 grammes de propionate de soude fondu et exempt d'acétate.

De l'aldéhyde, des gaz et un peu d'une matière cristallisable en aiguilles prennent naissance en même temps que l'acide propionique dans la réduction de l'acide lactique (1).

(1) Cette longue série d'opérations que l'auteur considère comme très-pratique et même comme peu coûteuse, l'iode servant à peu près indéfiniment, me paraît inférieure de beaucoup au procédé indiqué par M. Barré pour obtenir l'acide propionique. Ce chimiste a montré en effet (Voir ce recueil, 4e série, t. IX, p. 280) que les eaux mères de la fabrication de l'acétate de soude au moyen de l'acide pyroligneux, eaux mères fort abondantes et

Sur les phénomènes de décomposition du chlorure de manganèse; par M. F. W. Krecke (1). — **Sur le chlorure de manganèse**; par M. J. A. Kappers (2). — **Sur les prétendues apparences de décomposition du chlorure de manganèse**; par M. K. J. Bayer (3). — M. Krecke a observé les phénomènes suivants. Une solution de protochlorure de manganèse ordinaire concentrée à froid est rose pâle ; étendue jusqu'à ce qu'elle renferme un dixième ou un douzième de sel, elle est incolore. Concentrée à chaud vers 70 degrés, elle prend une coloration rouge intense lorsqu'elle est à 15 pour 100, puis à la même température devient orange et passe ensuite au jaune lorsque sa teneur en chlorure atteint 20 pour 100. Ces derniers phénomènes de coloration cessent par le refroidissement de la liqueur qui redevient rose. En continuant la concentration au-dessus de 70 degrés, on observe que la solution devient verte en prenant une teinte de plus en plus foncée et qui arrive à être comparable à celle des chlorures de nickel. L'analyse indique alors une déperdition de chlore, mais d'après M. Krecke ce fait n'est pas la cause du changement de couleur qui devrait être attribué à la formation dans la liqueur chaude du protochlorure de manganèse anhydre. La même coloration verte s'obtient également quand on dessèche à chaud le chlorure de manganèse cristallisé.

D'après M. Kappers, tous ces phénomènes sont dus uniquement à la présence du chlorure de cobalt dans le chlorure de manganèse, présence d'ailleurs très-fréquente. Il a séparé le cobalt en additionnant d'acétate de soude et précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution de chlorure de manganèse débarrassé de fer par ébullition prolongée avec de la craie et purifié

---

qui n'ont de valeur que par la soude qu'elles renferment, sont très-riches en acide propionique. Il suffit de transformer en éthers éthyliques les acides organiques qu'elles contiennent, de fractionner ces éthers, de recueillir à part ce qui passe entre 95 et 98 degrés et de le saponifier par la baryte pour obtenir du propionate de baryte cristallisant en prismes volumineux.

E. J.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 105.
(2) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 582.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 443.

ensuite par cristallisation : le nickel et le cobalt sont complétement éliminés à l'état de sulfures. On précipite ensuite le manganèse à l'état de carbonate qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique pur.

Le chlorure de manganèse ainsi purifié ne présente pas les phénomènes de coloration observés par M. Krecke, mais il les donne au contraire lorsqu'on l'additionne d'une très-faible quantité de chlorure de cobalt.

M. K. J. Bayer de son côté attribue aux chlorures de fer et de cobalt les phénomènes en question. Ses observations ne diffèrent des précédentes que par le procédé suivi pour préparer le chlorure de manganèse pur. Il ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque au chlorure de manganèse ordinaire jusqu'à ce que le précipité produit commence à être du sulfure de manganèse, et laisse alors le mélange en contact pendant quelque temps, puis il filtre séparant ainsi tout le fer, le nickel et le cobalt accompagnés d'un excès de manganèse; par l'addition d'une nouvelle quantité de sulfhydrate à la liqueur, il obtient du sulfure de manganèse pur. Ce procédé est plus rapide que le précédent ; il semble également préférable dans beaucoup de cas à celui généralement employé pour éliminer le fer du chlorure de manganèse, la calcination au rouge sombre du mélange des deux chlorures (1).

Préparation de l'acide chlorhydrique pur; par M. Em. Zettnow (2). — **Même sujet**; par M. Th. Diez (3). — **Même sujet**; par M. H. Hager (4). — M. Zettnow utilise pour préparer l'acide chlorhydrique pur, la réaction découverte par M. Bettendorff (voir ce recueil, t. XI, p. 263) et relative à l'insolubilité complète du précipité que forme le protochlorure d'étain avec l'arsenic en solution dans l'acide chlorhydrique concentré. Il commence par oxyder par un peu d'eau de chlore

(1) M. F. Muck a indiqué en 1870 un autre procédé de purification des sels de manganèse cobaltifères (Voir ce recueil, t. XI, p. 270).

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 318.

(3) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 419.

(4) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 418.

ou d'hypochlorite l'acide sulfureux que peut renfermer l'acide brut du commerce étendu de manière à ce que sa densité soit 1,16; puis il ajoute 5 grammes environ de protochlorure d'étain du commerce par kilogramme de liquide, laisse déposer vingt-quatre heures à 30 degrés ou trois à quatre jours à la température ordinaire, décante le liquide clair, et distille en ajoutant du chlorure de sodium et du sable pour régulariser l'ébullition.

Ce procédé est à peu près exactement celui que M. Bettendorff a basé sur sa réaction.

M. Hager objecte à ces modes opératoires la difficulté qu'il éprouve à séparer complétement le précipité arsenical, et de plus la présence dans le produit purifié de traces de perchlorure d'étain; ce dernier sel est en effet volatil et prend naissance dans la réaction qui précipite l'arsenic. Ce chimiste préfère suivre une méthode recommandée par Duflos et opérer de la manière suivante. Il étend l'acide jusqu'à ce que sa densité soit 1,13, et s'il contient de l'acide sulfureux, ajoute un peu de bioxyde de manganèse; puis il y introduit des lames de cuivre décapées et abandonne le tout pendant vingt-quatre heures à la température de 30 degrés. Il enlève ensuite les lames métalliques, les décape de nouveau et les plonge encore dans le liquide pendant le même temps. L'arsenic s'est alors entièrement transformé en arséniure de cuivre, le chlore en chlorure du même métal; quant au perchlorure de fer que contient toujours l'acide du commerce, il a été réduit à l'état de protochlorure. De plus, si du thallium existait dans la liqueur il se trouve également précipité. Il termine en distillant le liquide clair additionné d'un peu de tournure de cuivre destinée à empêcher la réoxydation et par suite la volatilisation du sel de fer (1).

M. Diez opère la purification de l'acide chlorhydrique par un autre moyen. Il l'étend d'eau comme M. Hager, le sature d'hydrogène sulfuré, l'abandonne pendant vingt-quatre heures,

(1) On évite la présence du perchlorure d'étain en remplaçant le protochlorure par le métal lui-même, comme l'a indiqué M. Bouis (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 434); le persel d'étain se trouve ainsi ramené au minimum aussitôt après sa formation. E. J.

filtre ensuite au travers de plusieurs papiers superposés et distille en séparant les premiers produits tant qu'ils renferment de l'acide sulfhydrique, et les derniers dès que, contenant du fer, ils se colorent en rouge par le sulfocyanure de potassium.

Sur l'alcool propargylique; par M. L. Henry (1). — Les travaux faits dans ces dernières années sur les dérivés de la glycérine et la série allylique ont fait connaître un certain nombre de corps que leur composition et leur mode de formation avaient fait considérer comme les dérivés d'un alcool $C^6H^4O^2$ désigné par anticipation en quelque sorte sous le nom d'alcool propargylique.

M. Henry, auquel on devait déjà la connaissance de ces combinaisons, a réussi à préparer l'alcool lui-même.

On l'obtient en faisant réagir la potasse caustique sur l'alcool allylique monobromé $C^6H^5BrO^2$. Il suffit d'additionner l'alcool bromé d'un peu d'eau et de potasse et de chauffer le tout au réfrigérant ascendant pendant un certain temps. La réaction est assez vive et produit du bromure de potassium en même temps que de l'alcool propargylique.

$$\underset{\text{Ac. allylique bromé.}}{C^6H^5BrO^2} + KOHO = KBr + H^2O^2 + \underset{\text{Ac. propargylique.}}{C^6H^4O^2}.$$

On sature la potasse en excès par un courant de gaz carbonique, et l'on distille pour séparer divers produits colorés qui ont pris naissance. L'addition d'un peu de carbonate de potasse cristallisé au produit de la distillation détermine la séparation de celui-ci en deux couches dont la supérieure est constituée par l'alcool en question. Il suffit de séparer le produit et de le sécher avec de la chaux. L'emploi d'un trop grand excès de potasse diminue la quantité de produit obtenue. Dans tous les cas, le rendement est peu abondant.

L'alcool propargylique a une odeur agréable et qui, par conséquent, ne rappelle en rien celle de son générateur, l'alcool allylique. Il est soluble dans l'eau dont le carbonate de potasse le sépare. Il bout entre 110 et 115 degrés. Sa densité à 21 degrés

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 569.

est 0,9628. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Cet alcool, dérivé d'un carbure d'hydrogène très-incomplet, présente la propriété remarquable de donner directement naissance à des produits d'addition; ainsi, il forme avec le brome, un bromure, $C^6H^4O^2Br^2$, liquide, insoluble dans l'eau, comparable à la fois à l'alcool et au bromure d'éthylène, par exemple. D'ailleurs, comme beaucoup de composés allyléniques, l'alcool propargylique précipite en jaune le protochlorure de cuivre et en blanc l'azotate d'argent ammoniacal. Le composé cuivreux que l'auteur représente par la formule $C^6H^3CuO^2$ régénère l'alcool par l'action des acides minéraux.

Synthèse de la benzophénone; par MM. Kollaritz et V. Merz (1). — On chauffe entre 180 et 200 degrés en vase clos pendant trois ou quatre heures un mélange de 5 parties d'acide benzoïque, 6 parties de benzine et 8 parties d'anhydride phosphorique. Le produit obtenu chauffé au bain-marie, laisse séparer un produit huileux doué d'une odeur de géranium; on lave ce produit, on l'épuise par une solution de potasse qui enlève l'acide benzoïque en excès, et puis on le soumet à la distillation fractionnée. Vers 300 degrés, il passe une huile jaunâtre qui après quelque temps se concrète et fournit de belles aiguilles de benzophénone que l'on purifie. Le rendement est considérable : avec 20 grammes d'acide benzoïque, on a obtenu ainsi 15 grammes de produit purifié.

E. Jungfleisch.

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 447.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES XV ET XVI

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

C

H

R

S

T

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES XV ET XVI

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A



Pages

C



Pages

F

H

I

L

M

N

P

Le Gérant : GEORGES MASSON.

1434 — Paris. — Imprimerie CUSSET et Cᵉ, rue Racine, 26.

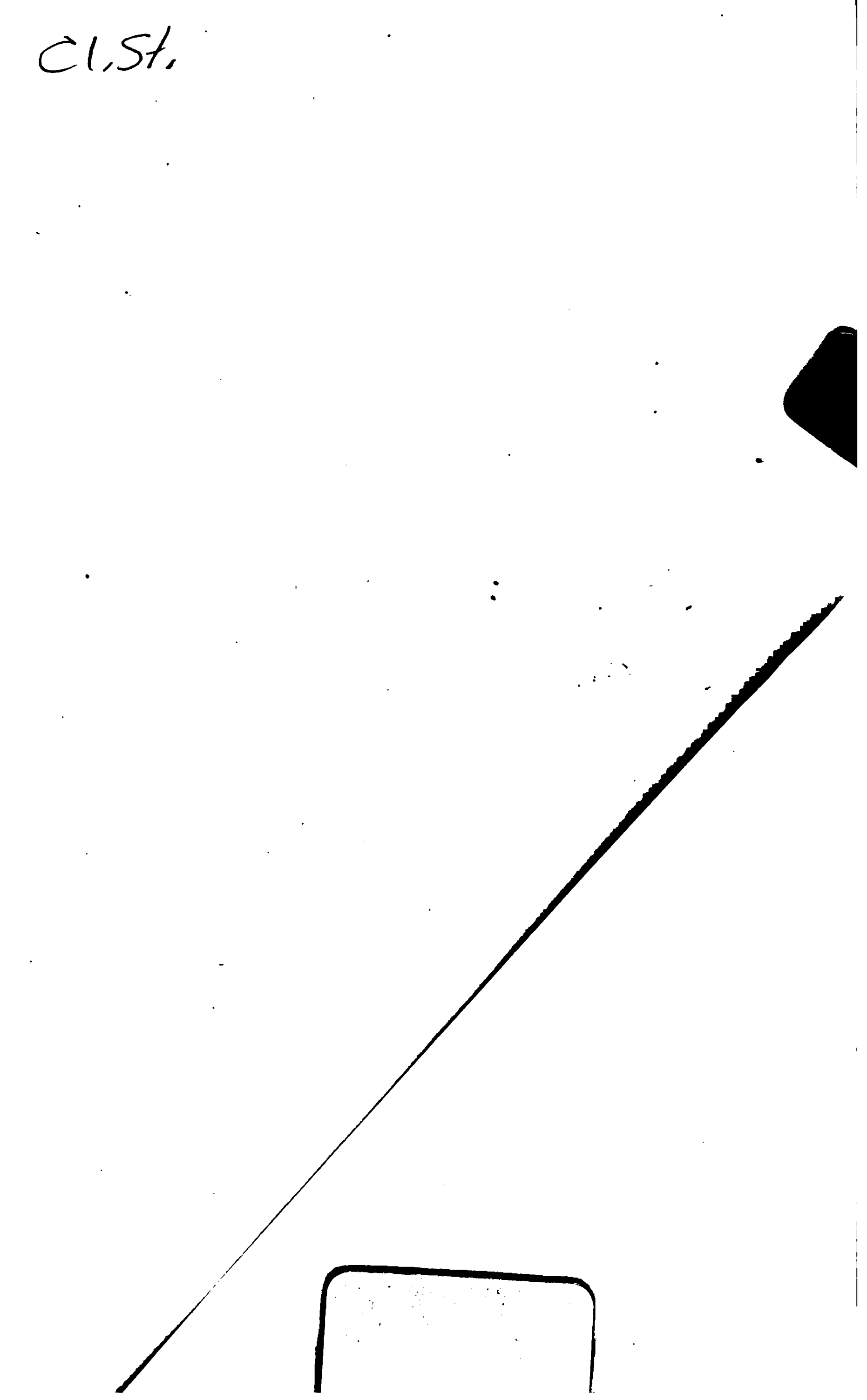
THE LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
San Francisco
THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

7 DAY LOAN

7 DAY
SEP - 6 1973

RETURNED
AUG 30 1973

15m-7,'72(Q3551s4)4315-A33-9


Cl.St.

